A. VILLIERS

TABLEAUX D'ANALYSE QUALITATIVE DES SELS PAR VOIE HUMIDE

DEUXIÈME ÉDITION

PARIS
OCTAVE DOIN EDITEUR
1893

GRANDE LIBRAIRIE MÉDICALE
A. MALOINE
91, Boulevard St-Germain, 91
Près la Faculté de Médecine, Paris

Grand Assortiment de Livres de Médecine
NEUFS ET D'OCCASION
Thèses — Brochures
Expéditions en Province et à l'Étranger
Commission. Reliure
Instruments de Chirurgie
Maison spéciale pour la vente au comptant avec GRANDE REDUCTION
ACHAT — ÉCHANGE
Envoi des Catalogues sur demande

22102385405

Med
K15234

W. Bloquet

TABLEAUX

D'ANALYSE QUALITATIVE DES SELS

PAR VOIE HUMIDE

DU MÊME AUTEUR :

PRÉCIS D'ANALYSE QUANTITATIVE, un volume in-8°
de 500 pages avec 99 figures..... 12 francs.

42750

TABLEAUX
D'ANALYSE QUALITATIVE
DES SELS
PAR VOIE HUMIDE

PAR

A. VILLIERS

Professeur agrégé à l'École supérieure de Pharmacie;
Chargé du cours de Chimie analytique.

2e ÉDITION, REVUE ET CORRIGÉE

PARIS
OCTAVE DOIN, ÉDITEUR
8, PLACE DE L'ODÉON, 8

1893

WELLCOME INSTITUTE LIBRARY
Coll. welMOmec
Call No. CN

TABLEAUX

D'ANALYSE QUALITATIVE DES SELS

PAR VOIE HUMIDE

AVANT-PROPOS

Les méthodes d'analyse qualitative sont d'une application constante dans les recherches de laboratoire ; mais leur étude ne doit pas être faite seulement à un point de vue pratique ; elle présente, en effet, un grand intérêt théorique ; l'examen approfondi des réactions que l'on utilise pour la séparation des sels nous fait voir d'une manière frappante les analogies et les différences des métaux ou des acides et en grave dans notre mémoire les caractères essentiels ; il nous montre que ces corps, les métaux surtout, peuvent être groupés d'après des systèmes de classification fort divers, classifications plus ou moins naturelles, mais souvent plus fécondes que celles dont on fait usage dans l'étude de la chimie pure, et dont le principe est plus exclusif. La discussion et l'application des méthodes de l'analyse qualitative peuvent exercer sur l'éducation scientifique du chimiste la plus heureuse influence ; elles peuvent lui inspirer ensuite bien des idées nouvelles. Aussi occupent-elles, à très juste titre, une large place dans l'enseignement pratique de la chimie.

Parmi les traités d'analyse qualitative qui existent actuellement en assez petit nombre, les uns contiennent des explications trop écourtées ; les autres renferment des détails abondants, mais qui rendent l'étude

plus ou moins pénible. Nous avons cherché autant que possible à éviter ce double écueil.

Désirant avant tout faire un travail utile aux commençants, nous nous sommes limité, dans les tableaux que nous publions ici, à la détermination des métaux et des acides les plus communs, éliminant à dessein ceux qui, en réalité, ne se présentent presque jamais à la recherche du chimiste et dont l'introduction aurait trop compliqué les méthodes de séparation.

Les tableaux de Balard nous ont servi de point de départ. Ces tableaux ont déjà été plusieurs fois remaniés ; parmi les modifications qu'ils ont subies, la plus importante consiste en la séparation en un groupe distinct des métaux précipitables par l'ammoniaque dans les liqueurs traitées par l'acide chlorhydrique et par l'hydrogène sulfuré ; nous avons adopté cette manière d'opérer que nous avons introduite nous-même, il y a dix ans, aux travaux pratiques de l'Ecole de pharmacie, et dont nous avons pu apprécier l'avantage. Nous avons cru devoir aussi, pour des raisons qui seront exposées dans le cours de cet ouvrage, modifier d'une manière notable les méthodes relatives à la recherche des acides. Nous nous sommes, dans tous les cas, appliqué à n'indiquer que des procédés de séparation toujours rigoureusement contrôlés par nous, et que nous n'avons adoptés qu'après de nombreuses corrections successives dont l'utilité s'est présentée à nous par l'expérience acquise au milieu des élèves.

CHAPITRE PREMIER

Réactifs.

1. Les réactifs dont on fait usage dans l'analyse qualitative sont de diverses sortes. Pour les sels dissous, nous emploierons en général des solutions au dixième ; pour quelques sels dont la faible solubilité ne comporte pas une pareille concentration, on pourra laisser dans le fond des flacons quelques cristaux, de manière que la liqueur reste toujours saturée.

Pour éviter de très grandes pertes de temps, on doit ranger ces réactifs dans un ordre rationnel, afin de pouvoir les trouver immédiatement chaque fois qu'on en aura besoin. On pourra, en première ligne, placer les acides, puis les sels d'ammoniaque, les sels de potasse, de soude, les sels terreux, les sels métalliques proprement dits par ordre alphabétique, les dissolvants neutres, les composés organiques divers.

On trouve généralement dans les laboratoires les réactifs rangés dans des boites spéciales, et contenus dans des flacons bouchés à l'émeri, de forme et de grandeur uniformes. Cette disposition, fort coûteuse du reste, n'est pas avantageuse. Il est, en effet, commode de pouvoir renfermer les réactifs dans des flacons de grandeur variable, appropriée à l'usage que l'on a à en faire. En outre, certains réactifs, tels que le sulfate de protoxyde de fer, le ferricyanure de potassium, s'altèrent rapidement en solution ; il convient de les conserver, dans ce cas, à l'état solide, et de ne les dissoudre qu'au moment de s'en servir. Pour ces raisons, une étagère portant des flacons de diverses grandeurs, facilement renouvelables, pouvant contenir quelques réactifs solides, et dont le nombre n'est pas limité, nous paraît d'un usage plus convenable qu'une boîte à réactifs. Nous recommandons spécialement d'em-

ployer comme tablettes des lames de glace épaisses, adaptées au mur du laboratoire, qui peuvent être facilement nettoyées et ne sont pas altérées par les liquides acides ou alcalins.

Les réactifs doivent, en général, être purs. Nous indiquerons ici, en donnant la liste des réactifs principaux, les divers essais qui peuvent servir à contrôler la pureté de ceux que l'on trouve aisément dans le commerce, en même temps que nous donnerons le mode de préparation de quelques-uns qu'il est avantageux de faire au laboratoire.

2. Acides. — Un certain nombre d'hydracides, d'acides minéraux et d'acides organiques sont employés comme réactifs.

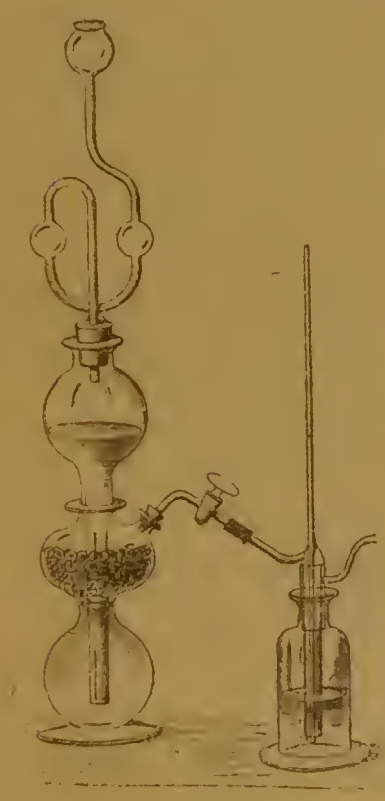

Fig. 1.

Appareil de Kipp.

L'*acide sulfhydrique* s'emploie en général à l'état gazeux, et se prépare avec du sulfure de fer et de l'acide chlorhydrique dans un appareil permettant de l'obtenir d'une manière intermittente. Un des plus commodes est l'appareil de Kipp (fig. 1). On fait passer le gaz dans un flacon laveur contenant de l'eau. On peut aussi se servir de la solution aqueuse d'acide sulfhydrique, mais cette solution est d'un emploi restreint, à cause de la faible solubilité de ce gaz, l'eau n'en dissolvant que trois volumes environ à la température ordinaire. En outre, cette solution s'altère rapidement sous l'influence de l'oxygène de l'air, lequel se substitue au soufre qui se précipite, pour former de l'eau. Cependant, on peut la conserver longtemps, sans qu'elle se trouble, à l'abri de la lumière, dans un flacon en verre noir.

L'acide sulfhydrique est d'un emploi très fréquent pour la précipitation d'un grand nombre de sulfures métalliques ; il est utilisé dans certains cas comme réducteur.

L'*acide chlorhydrique* doit être volatilisable sans résidu. — Il ne doit

pas, après dilution, bleuir de suite par l'addition de quelques gouttes d'une solution d'*iodure de potassium* (exempt d'iodate 4) et d'*eau amidonnée*, ce qui indiquerait la présence du chlore libre. — Le chlorure de baryum ne doit y donner naissance à aucun précipité (acide sulfurique) même après addition d'acide azotique (acide sulfureux); pour faire l'essai de l'acide chlorhydrique par le chlorure de baryum, il est indispensable d'opérer sur l'acide chlorhydrique étendu d'eau, le chlorure de baryum étant insoluble dans l'acide concentré et se précipitant de sa solution par l'addition de ce dernier. — L'hydrogène sulfuré (arsenic), les ferro et ferricyanure de potassium (fer) n'y doivent donner aucun changement.

L'acide hydrofluosilicique ne sert que pour reconnaître la baryte dont il précipite les sels en blanc; il ne doit pas précipiter les sels de strontiane, même après un temps considérable, ce qui indiquerait la présence d'acide sulfurique. — On prépare généralement ce réactif en chauffant aussi doucement que possible dans un ballon, avec de l'acide sulfurique pur, un mélange fait à poids égaux de fluorure de calcium finement pulvérisé et de sable fin. L'acide sulfurique est versé par un tube à entonnoir dont l'extrémité inférieure plonge dans un petit tube de verre fermé par un bout (fig. 2). Le ballon communique par un tube deux fois recourbé et bien desséché avec une éprouvette contenant un peu de mercure au fond duquel il aboutit, et sur lequel on a versé ensuite avec précaution de l'eau distillée, de manière à ne pas mouiller l'intérieur du tube à dégagement; le fluorure de silicium produit se décompose au contact de l'eau en acide silicique sous forme gélatineuse et en acide hydrofluosilicique qui reste dissous et que l'on sépare par filtration sur une toile avec laquelle on forme, après que la plus grande partie du

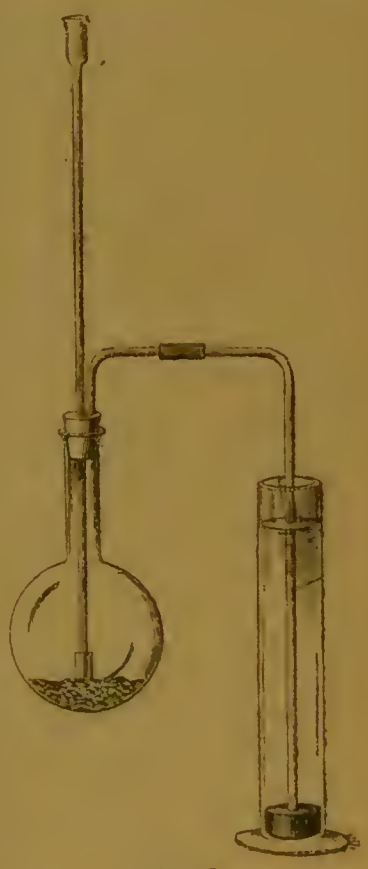

Fig. 2

Préparation de l'acide hydrofluosilicique.

liquide s'est écoulée, un nouet que l'on exprime. On filtre enfin sur du papier le liquide ainsi obtenu.

L'acide hydrofluosilicique doit être employé en solution récente. Au bout de plusieurs mois, il pourrait donner un précipité avec des sels de strontiane ou de chaux exempts de baryte. On devra vérifier le réactif à ce sujet, ainsi qu'il est dit plus loin (p. 73), en présence de l'alcool et à chaud.

L'*acide azotique* ne doit pas donner de résidu par évaporation. — Etendu d'eau, il ne doit pas précipiter les azotates d'argent et de baryte ; c'est pour la même raison qu'il faut dans cet essai, de même que dans l'essai de l'acide chlorhydrique par le chlorure de baryum, étendre d'eau l'acide azotique, l'azotate de baryte étant insoluble dans l'acide azotique concentré. — Exposé à la lumière, l'acide azotique se colore en jaune, par suite d'une décomposition partielle donnant lieu à une production d'acide hypoazotique ; cette altération n'empêche pas cependant, le plus souvent, l'emploi de l'acide azotique.

L'*eau régale* se prépare ordinairement au moment d'en faire usage, en mélangeant trois parties d'acide chlorhydrique avec une partie d'acide azotique. Du reste, il importe peu, en général, que ces proportions soient rigoureusement observées.

Acide sulfurique. — Cet acide est employé concentré ou étendu ; on devra donc avoir un flacon d'acide sulfurique ordinaire et un flacon contenant de l'acide étendu d'eau au dixième environ, que l'on prépare en versant dans un ballon renfermant de l'eau, et agitant constamment, un poids déterminé d'acide concentré, puis de l'eau en quantité suffisante pour obtenir la concentration voulue.

L'acide sulfurique doit être incolore, ou à peine coloré sous l'influence des poussières organiques. — Étendu d'eau, il ne doit donner sous l'action d'un courant lent et prolongé d'hydrogène sulfuré aucun précipité ni aucune coloration (plomb, arsenic). — Si l'on verse une petite quantité d'acide concentré dans un tube à essai, et au dessus, une solution de sulfate de protoxyde de fer, la couche de séparation ne doit pas être colorée (acide azotique, produits nitrés). — Il doit pouvoir être volatilisé complètement et sans résidu.

L'*acide acétique* ne doit pas donner de résidu par évaporation. — Dilué, il ne doit pas précipiter par l'azotate d'argent ni de baryte, ni par ce dernier additionné d'acide azotique (acide sulfureux).

3. Ammoniaque et Sels ammoniacaux.

L'*ammoniaque* ne doit pas donner de résidu par évaporation. — Chauffée avec de l'eau de chaux, elle ne doit donner naissance à aucun trouble qui indiquerait la présence de carbonate d'ammoniaque. L'absence de ce dernier est importante à constater, car de l'ammoniaque plus ou moins carbonatée précipiterait les sels terreux, ce qui pourrait donner lieu à des erreurs dans les analyses. — Étendue d'eau et saturée par l'acide azotique, elle ne doit pas donner de précipité avec les azotates d'argent et de baryte. — L'acide sulfhydrique n'y doit pas produire de coloration.

Le *sulfhydrate d'ammoniaque* a deux usages distincts. On s'en sert, en premier lieu, pour précipiter à l'état de sulfures certains métaux dont les sels ne sont pas précipitables par l'hydrogène sulfuré en liqueur acide, tels que le zinc, le manganèse, le nickel, le cobalt ; et, en second lieu, pour dissoudre certains sulfures précipitables par l'hydrogène sulfuré, tels que les sulfures d'arsenic, d'étain, d'antimoine, d'or, qui, jouant le rôle de sulfures acides, forment avec le sulfhydrate d'ammoniaque basique des sulfosels solubles.

Il se prépare avec l'acide sulfhydrique et l'ammoniaque : on divise celle-ci en deux parties ; on fait passer jusqu'à refus le gaz sulfhydrique fourni par l'appareil de Kipp (fig. 1) dans la première portion, ce qui donne du sulfhydrate de sulfure AzH^4S, HS, puis on y ajoute la deuxième portion, qui peut sans inconvénient être un peu plus considérable que la première.

Le sulfhydrate d'ammoniaque récemment préparé est incolore, mais il ne tarde pas à se colorer sous l'action de l'air, en formant d'abord un bisulfure avec mise en liberté d'ammoniaque.

$$2AzH^4S + O = S^2AzH^4 + AzH^3 + HO$$

Il se produit ensuite des sulfures de plus en plus sulfurés et finalement de l'hyposulfite. A partir d'un certain degré d'altération, le soufre mis en liberté se sépare par cristallisation.

On ne doit pas faire usage de sulfhydrate trop altéré ; mais le réactif chargé de soufre convient cependant pour dissoudre les sulfures acides produits par l'acide sulfhydrique. Il serait bon d'employer un sulfhydrate récent pour effectuer les précipitations et de faire une solution saturée de soufre dans ce dernier pour redissoudre les sulfures. A la vérité, le sulfhydrate partiellement altéré, tel qu'on le trouve généralement dans les flacons, peut convenir pour ces deux usages.

La solution, quand elle est incolore, ne doit pas précipiter par l'acide chlorhydrique, ce qui indiquerait la présence de métaux en dissolution, ou tout au moins ne doit donner qu'un trouble laiteux de soufre. — Elle ne doit pas laisser de résidu après calcination, ni précipiter le chlorure de calcium, ce qui indiquerait la présence de carbonate d'ammoniaque, lequel aurait le même inconvénient que dans l'ammoniaque.

Chlorhydrate d'ammoniaque. — Il ne doit pas laisser de résidu à la calcination, ni donner aucune réaction par l'acide sulfhydrique et par l'azotate de baryte.

Carbonate d'ammoniaque. — Il est avantageux de préparer ce réactif au laboratoire, le sel du commerce n'ayant pas une composition définie. On prend un volume déterminé d'ammoniaque pure ; on l'étend de trois volumes d'eau, et on sature jusqu'à refus par l'acide carbonique fourni par un appareil de Kipp (fig. 1) le liquide contenu dans un flacon bouché. Il se forme ainsi du bicarbonate d'ammoniaque que l'on transforme en carbonate neutre par l'addition d'un volume d'ammoniaque égal au premier.

Ce réactif ne doit pas laisser de résidu par volatilisation, ni précipiter par le sulfhydrate d'ammoniaque, ni par les azotates de baryte et d'argent, après sursaturation par l'acide azotique.

Molybdate d'ammoniaque. — C'est le réactif des acides phosphorique et arsénique. On l'emploie en solution fortement acidulée par l'acide azotique que l'on prépare en dissolvant 60 grammes de sel cristallisé dans 200 grammes d'eau tiède, filtrant et ajoutant à la liqueur 720 grammes d'acide azotique de densité 1,2. Il se forme un précipité qui se redissout ensuite du jour au lendemain ; on laisse

reposer une semaine, puis on complète un litre avec de l'eau et on filtre.

Oxalate d'ammoniaque. — Ce sel, qui est le réactif des sels de chaux, ne doit pas donner de résidu à la calcination.

4. Potasse et sels de potasse.

La *potasse* en solution ne doit pas faire effervescence par l'action des acides, ce qui montrerait qu'elle est fortement carbonatée. — Diluée et saturée par l'acide azotique, elle ne doit précipiter ni par les azotates de baryte et d'argent, ni par le molybdate d'ammoniaque. — Elle ne doit pas précipiter par le chlorhydrate d'ammoniaque ajouté en excès à chaud (alumine) : ce dernier caractère est important à constater, la présence de l'alumine dans la potasse étant fréquemment une cause d'erreur dans les analyses. En réalité, une solution ancienne, conservée dans un flacon de verre, contient toujours un peu d'alumine. — Elle ne doit pas être colorée par l'acide sulfhydrique.

Iodure de potassium. — L'iodure de potassium doit être exempt d'iodate. On vérifiera l'absence de ce corps en acidulant la solution avec quelques gouttes d'acide acétique et ajoutant de l'eau amidonnée. Il ne doit pas se produire de coloration immédiate.

Cyanure de potassium. — On ne doit employer que des solutions incolores et n'ayant pas subi une altération manifestée par une coloration plus ou moins brune.

Ferrocyanure de potassium.

Ferricyanure de potassium. — Ce réactif doit être conservé à l'état solide ; on en dissout dans l'eau un fragment, chaque fois que l'on veut en faire usage.

La solution récente de ce sel ne doit pas précipiter les sels de peroxyde de fer.

Sulfocyanate de potasse. — La solution doit rester incolore, après addition d'acide chlorhydrique pur.

Bichromate de potasse.

Bi-méta-antimoniate de potasse acide, ou plutôt *pyro-antimoniate acide.* — Ce réactif assez infidèle des sels de soude, se prépare en projetant par petites portions, dans un creuset chauffé au rouge, un mélange de 10 grammes d'antimoine pulvérisé et de 40 grammes d'azotate de potasse et le maintenant au rouge une demi-heure. Il se forme de l'antimoniate de potasse que l'on retire du creuset chaud avec une spatule de fer. La matière refroidie est pulvérisée, mélangée avec son poids de carbonate de potasse et chauffée au rouge dans le même creuset. Il se forme du pyro-antimoniate neutre de potasse SbO^5 2 KO qui n'est stable qu'en présence d'un excès d'alcali ; en présence de l'eau, il se décompose en alcali et pyro-antimoniate acide SbO^5 KO HO, qui donne avec les sels de soude, surtout après agitation, un précipité de formule SbO^5 NaOHO.

On ne doit employer ce réactif qu'en solution récente. Cette solution, en effet, s'altère rapidement en se transformant en antimoniate monobasique qui ne précipite pas les sels de soude.

5. Soude et sels de soude.

Soude. — Mêmes essais que pour la potasse.

Sulfure de sodium. — On dissout le sulfure cristallisé. — Ce réactif remplace quelquefois le sulfhydrate d'ammoniaque. Son emploi est avantageux, en l'absence des sels mercuriques, pour la redissolution des sulfures métalliques, dans le cas où l'on se trouve en présence du sulfure de cuivre, lequel n'est pas tout à fait insoluble dans le sulfhydrate (1).

Mêmes essais que pour le sulfhydrate d'ammoniaque par l'acide chlorhydrique et le chlorure de calcium.

---

(1) Le sulfure mercurique est notablement soluble dans le sulfure de sodium. On fera usage du sulfhydrate d'ammoniaque, si la liqueur renferme, en même temps que des sels de cuivre, des sels mercuriques, dont on peut facilement constater la présence en traitant, au préalable, par du protochlorure d'étain, une petite portion de la liqueur primitive acidulée par l'acide chlorhydrique (p. 47).

Ce réactif s'oxyde rapidement sous l'influence de l'air avec production d'hyposulfite de soude, que l'on peut manifester par la mise en liberté de soufre sous l'action des acides.

Sulfate de soude.

Carbonate de soude. — Il ne doit donner, après sursaturation par l'acide azotique, aucun trouble ni coloration par l'azotate d'argent, ce qui indiquerait la présence de chlorures ou de sulfures, non plus que par l'azotate de baryte, par le molybdate d'ammoniaque, par le ferrocyanure de potassium. — Sursaturé par l'acide chlorhydrique et évaporé à sec, il doit donner un résidu entièrement soluble dans l'eau (silice). — Enfin on doit vérifier l'absence d'arsenic en l'introduisant dans l'appareil de Marsh après sursaturation par l'acide sulfurique pur.

Phosphate de soude. — Il doit donner avec l'azotate d'argent un précipité entièrement soluble dans l'acide azotique étendu.

Borax. — Il sert dans les essais par voie sèche au chalumeau. On doit vérifier qu'il donne une perle limpide. On recommande quelquefois d'employer ce réactif fondu ; il est plus commode de se servir de borax ordinaire concassé en petits fragments, qui adhère mieux au fil de platine chauffé, le boursouflement qui se produit par déshydratation du borax ne gênant en aucune façon la production de la perle.

Acétate de soude. — Il doit être neutre au tournesol et ne pas être précipité par les azotates de baryte et d'argent (du moins pour ce dernier en solution diluée).

6. Chaux, baryte et sels terreux.

L'eau de chaux se prépare en éteignant la chaux vive, et en introduisant la chaux éteinte dans un flacon que l'on remplit d'eau distillée. On rejette les premières portions que l'on remplace par de l'eau, en agitant chaque fois, jusqu'à ce que la liqueur sursaturée par l'acide azotique ne précipite plus par les azotates d'argent et de baryte.

L'eau de baryte se prépare en projetant des fragments de baryte caustique dans de l'eau chaude ; la dissolution se produit avec un dégagement de chaleur qui détermine l'ébullition du liquide. Ce dernier est filtré bouillant dans un grand flacon ; de l'hydrate de baryte cristallise par refroidissement. Si l'on a soin de remplir le flacon avec de l'eau, à mesure qu'on prélève une portion du liquide, et d'agiter de temps en temps, ce flacon pourra fournir pendant longtemps de l'eau de baryte saturée.

L'eau de baryte saturée à la température ordinaire contient presque autant de baryte qu'une solution saturée d'azotate de baryte, et nous nous en servirons dans la recherche des acides, à la place de ce dernier réactif. On pourra du reste, si l'on veut obtenir des solutions plus concentrées de baryte, les préparer à chaud au moment d'en faire usage.

L'eau de baryte, sursaturée par l'acide nitrique, ne doit pas donner de précipité avec l'azotate d'argent.

Chlorure de calcium.

Sulfate de chaux. — On l'emploie en solution saturée, en présence d'un excès de ce sel. Au lieu d'employer le sulfate de chaux précipité, il est préférable de se servir de gypse naturel dont on introduit dans le flacon quelques lames détachées par clivage.

Chlorure de baryum. — La solution précipitée par un excès d'acide sulfurique, filtrée et évaporée, ne doit pas donner de résidu fixe.

Azotate de baryte. — Même essai. — Ce sel ne se dissout pas dans 10 parties d'eau. On pourra donc laisser dans le flacon des cristaux en excès pour maintenir la solution saturée.

Acétate de baryte. — Ce sel remplace quelquefois le précédent, à cause de sa plus grande solubilité, ou lorsqu'on ne veut pas introduire d'acide minéral dans les liqueurs.

Chromate de strontiane. — La solution sert à caractériser les sels de baryte qu'elle précipite.

Sulfate de magnésie. — Sa solution, additionnée de chlorhydrate d'ammoniaque ne doit pas se troubler par l'ammoniaque (alumine), ni par le carbonate d'ammoniaque (terres). Elle ne doit donner aucune réaction avec le sulfhydrate d'ammoniaque.

7. Sels métalliques.

Perchlorure de fer. — Il ne doit pas précipiter par le ferricyanure, ni mettre en liberté le brome dans les bromures alcalins, ce qui indiquerait la présence du chlore libre ; on fera ce dernier essai en agitant la solution additionnée d'une goutte de bromure de potassium avec un peu de chloroforme ; ce liquide doit rester incolore.

On prépare, comme on sait, ce réactif en dissolvant des pointes de fer dans l'acide chlorhydrique pur, en ayant soin que le fer soit en excès, et prolongeant le contact. La solution de protochlorure ainsi obtenue est filtrée et traitée par un courant de chlore lavé à l'eau, jusqu'à ce qu'une portion ne soit plus colorée en bleu par le ferricyanure de potassium. On chasse le chlore en excès par un courant d'air prolongé que l'on dirige dans la liqueur chauffée à une température ne dépassant pas 50 degrés ; au delà de cette température, la solution se décompose, brunit et devient précipitable par certains sels, tels que le chlorure de sodium. On dilue enfin la liqueur de manière à l'amener à une concentration convenable, concentration qu'il est bon de connaître d'une manière approximative et que l'on pourra déduire du poids du fer dissous dans l'acide chlorhydrique.

Sulfate de protoxyde de fer. — Ce sel doit s'employer en solution récente. Il convient donc de le conserver à l'état solide et de ne le dissoudre qu'au moment d'en faire usage.

Protochlorure d'étain. — On le dissout dans un flacon contenant un dixième d'acide chlorhydrique ; on peut aussi le préparer en dissolvant de l'étain dans de l'acide chlorhydrique tiède ; la dissolution se fait lentement, on dilue ensuite avec de l'eau. Il est bon, pour empêcher l'oxydation du réactif, d'introduire dans le flacon une baguette d'étain qui en occupe toute la longueur.

Acétate de plomb. — La solution additionnée d'un excès de carbonate d'ammoniaque et filtrée ne doit pas avoir de coloration bleue (cuivre).

Sous-acétate de plomb. — Ce réactif doit être maintenu dans un flacon bien bouché, l'acide carbonique de l'air en précipitant du carbonate de plomb.

Sulfate de cuivre. — La solution ne doit pas laisser de résidu fixe après précipitation par l'acide sulfhydrique, ni être précipitée par l'ammoniaque et le sulfhydrate d'ammoniaque.

Bichlorure de mercure, en solution saturée.

Azotate d'argent. — La solution doit être neutre au tournesol; précipitée par l'acide chlorhydrique, elle ne doit pas laisser de résidu à l'évaporation.

Chlorure d'or.

Bichlorure de platine. — Il est bon de connaître approximativement la concentration de ce réactif, qu'on doit généralement employer en excès.

8. Dissolvants neutres.

L'*eau distillée*, que l'on conserve ordinairement dans des pissettes ou fioles à laver (fig. 3), ne doit pas donner le moindre résidu par l'évaporation de quelques gouttes sur une lame de platine. — L'hydrogène sulfuré n'y doit donner naissance à aucun précipité ni coloration, ce qui indiquerait la présence du plomb, du cuivre ou du fer. — Elle ne doit pas précipiter non plus par l'azotate d'argent, ni par le chlorure de baryum, ni par l'oxalate d'ammoniaque (chlorures, sulfates, sels de chaux). — L'iodure double de mercure et de potassium additionné de potasse (réactif de Nessler) ne doit pas la colorer en jaune, ce qui aurait lieu si elle contenait des traces d'ammoniaque. — On s'assure de l'absence des matières organiques en portant à l'ébullition un certain

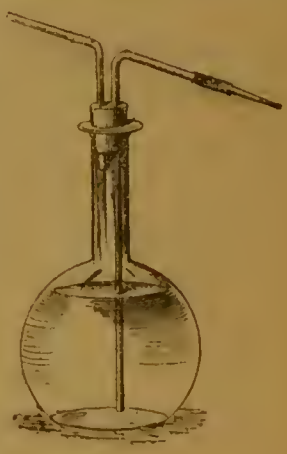

Fig. 3.
Fiole à laver.

volume additionné de quelques gouttes d'une solution de carbonate de soude et d'une goutte de permanganate de potasse étendu ; la liqueur ne doit pas se décolorer. — Enfin, on peut vérifier l'absence d'acide carbonique dissous, en y versant de l'eau de chaux ; la liqueur doit rester limpide.

Alcool. — L'alcool doit être débarrassé par une distillation des matières fixes qu'il peut tenir en dissolution.

L'*éther* s'emploie soit tel qu'on le trouve dans le commerce, c'est-à-dire plus ou moins mélangé à de l'alcool, soit débarrassé de cet alcool par trois ou quatre lavages à l'eau, opérés dans un grand flacon avec de l'eau que l'on décante au moyen d'un siphon, en ayant soin d'agiter vigoureusement avant chaque décantation.

Chloroforme. — On doit vérifier qu'il n'a pas de réaction acide sur le tournesol et qu'il est volatil sans résidu.

Le *sulfure de carbone* doit de même se volatiliser sans laisser de résidu.

9. Réactifs divers.

Eau de chlore. — Ce réactif se prépare en faisant passer pendant quelque temps dans de l'eau un courant de chlore lavé dans un flacon contenant de l'eau. L'eau chlorée doit être conservée dans des flacons en verre noir ; elle doit avoir une odeur nette de chlore.

Eau iodée. — On mettra quelques cristaux d'iode dans le fond d'un flacon rempli d'eau.

Indigo. — On dissout l'indigo pulvérisé dans l'acide sulfurique fumant en l'ajoutant par petites portions pour éviter un échauffement ; on verse ensuite la solution dans de l'eau, en ayant soin d'agiter.

L'*eau amidonnée* ne tarde pas à s'altérer sous l'influence des ferments atmosphériques, et, au bout de quelques jours, elle n'est plus colorée

en bleu par l'action de l'iode. On peut cependant préparer une liqueur beaucoup moins altérable en mêlant 5 grammes de fécule de pommes de terre avec 2 ou 3 centigrammes d'iodure rouge de mercure, délayant le mélange dans un peu d'eau et jetant la bouillie dans un litre d'eau à l'ébullition. La petite quantité de mercure ainsi introduit empêche l'altération sans troubler les résultats analytiques.

Teinture de tournesol. — On la prépare en faisant bouillir avec de l'eau du tournesol en pains, tel qu'on le trouve dans le commerce. Mais la liqueur filtrée ainsi obtenue, qui est d'une couleur bleu intense, a une réaction très alcaline ; elle exige une certaine quantité d'acide pour virer au rouge, et manque de sensibilité. La teinture de tournesol, employée comme réactif, doit avoir une couleur intermédiaire entre le rouge et le bleu et pouvant virer nettement, aussi bien par l'action des bases que par l'action des acides. Pour obtenir la teinture de tournesol *sensible*, on acidifie avec un excès d'acide sulfurique la liqueur obtenue comme précédemment, et on la porte à l'ébullition afin de chasser l'acide carbonique des carbonates ; puis on la partage en deux parties. La première est ramenée au bleu avec de l'eau de baryte versée avec précaution, puis mélangée à la deuxième. On partage de nouveau en deux cette nouvelle liqueur, encore acide et rouge, et on recommence de la sorte jusqu'à ce qu'on ait obtenu une teinture violette qui vire au rouge ou au bleu sous l'influence d'une trace d'acide ou d'alcali. On y ajoute d'ordinaire son volume d'alcool pour aider à sa conservation.

La teinture de tournesol contenue dans des flacons bien bouchés se décolore au bout d'un certain temps. Au contact de l'air, le liquide se recolore. Sa décoloration est due à un ferment qui devient anaérobie en vase clos et réduit la matière bleue en une matière oxydable qui reprend sa couleur sous l'action de l'oxygène. Dans des vases stérilisés, la décoloration n'a plus lieu.

Phénol-phtaléine. — On l'emploie en solution au centième environ dans l'alcool faible. On ajoute goutte à goutte à cette solution de l'eau de baryte jusqu'à ce que l'on obtienne une très légère coloration rosée persistante. C'est un réactif très sensible qui remplace souvent la teinture de tournesol. Il passe au rouge sous l'action des alcalis et les

acides le décolorent. Cette décoloration est produite par l'acide carbonique lui-même. Aussi, une liqueur contenant de la phtaléine et rougie sous l'influence d'une trace d'alcali ne tarde-t-elle pas à se décolorer par l'action de l'acide carbonique de l'air.

Violet d'aniline. — Nous ferons, dans certains cas, usage de cette matière colorante, en solution aqueuse. Le violet d'aniline passe au vert sous l'action des acides minéraux et permet de constater la présence de ces derniers dans une liqueur.

En présence de très petites quantités d'acides, le réactif ne change pas de couleur, ou passe seulement au bleu, résultat qui peut être produit aussi avec les acides organiques. La couleur verte ne s'obtient qu'avec les liquides contenant une proportion notable d'un acide minéral libre; aussi disparaît-elle par la dilution et est-elle remplacée successivement par la couleur bleue, puis violette.

Papiers réactifs. — Citons enfin, pour terminer cette liste, le *papier de tournesol*, rouge ou bleu, qui doit être préparé avec des teintures de tournesol ne contenant que de très faibles excès d'acide ou d'alcali; ce qui a rarement lieu pour les papiers que l'on trouve dans le commerce ; le papier de tournesol sensible doit être préparé au laboratoire avec des teintures sensibilisées. On emploie aussi quelquefois le *papier de curcuma* et le papier à *l'acétate de plomb*.

CHAPITRE II

Opérations diverses usitées dans l'analyse qualitative.

10. *Pulvérisation.* — Nous n'insisterons pas sur cette opération que l'on effectue avec des mortiers de diverses substances (porcelaine, agate, acier) et que l'on complète souvent par le *tamisage*.

11. *Dissolution.* — La dissolution est une opération préalable qui doit le plus souvent précéder l'analyse. Elle peut servir quelquefois de procédé de séparation; exemple : soit un mélange de chlorure de sodium, de carbonate de chaux et de sulfate de baryte; l'eau dissoudra le premier, l'acide chlorhydrique le second, le troisième restera comme résidu ; il y a lieu, bien entendu, de distinguer la dissolution purement physique, telle que celle du chlorure de sodium dans l'eau, de celle qui ne se produit que par une réaction chimique, telle que celle du carbonate de chaux dans l'acide chlorhydrique avec élimination d'acide carbonique.

On distingue les dissolvants neutres, dont le plus employé est l'eau, les dissolvants acides, les dissolvants alcalins.

12. *Désagrégation.* — C'est une opération permettant d'amener à l'état soluble des substances insolubles dans l'eau, les acides et les alcalis, soit en déterminant une transformation complète dans la composition chimique de ces corps, soit en produisant un simple changement moléculaire.

Comme exemple du premier cas, nous citerons le sulfate de baryte; chauffé avec du carbonate de potasse, il se transformera en carbonate terreux, avec production de sulfate alcalin; le carbonate de baryte résultant, débarrassé du sulfate de potasse par des lavages à l'eau, sera

entièrement soluble dans l'acide chlorhydrique. — De même pour les silicates insolubles.

Comme exemple de changement moléculaire, nous citerons l'oxyde de chrome obtenu par l'action de l'ammoniaque sur un sel de chrome. Le précipité vert ainsi produit est très facilement soluble dans les acides, mais il devient insoluble après calcination. On peut facilement le transformer en chromate alcalin. Il suffit de le chauffer au rouge dans un creuset de platine avec un carbonate alcalin et de l'azotate de potasse, ou même de le fondre simplement avec un carbonate alcalin au contact de l'air. Le produit repris par l'eau, sursaturé par un acide et traité par l'alcool, donne une solution verte, dans laquelle l'ammoniaque précipite l'oxyde de chrome à l'état soluble dans les acides.

De même l'alumine, facilement soluble quand elle est obtenue par précipitation, devient encore, après avoir été fortement calcinée, insoluble dans les acides, comme le sont les diverses variétés naturelles (corindon, saphir, rubis). L'alumine artificielle calcinée et l'alumine naturelle, chauffées au rouge avec un carbonate alcalin, seront changées en aluminate alcalin, soluble dans l'eau, dans la solution duquel on pourra ensuite séparer l'alumine, soluble dans les acides, par addition successive d'un acide et d'ammoniaque, ou par addition de chlorhydrate d'ammoniaque, ou simplement par l'action d'un courant d'acide carbonique.

13. *Précipitation.* — On peut se servir d'un réactif solide, liquide ou gazeux.— Comme réactif solide, nous citerons le carbonate de baryte ; ce corps, mis en présence d'une solution d'un sel de peroxyde de fer, en précipitera l'oxyde en se transformant en sel de baryte soluble ou insoluble. Les précipitations ainsi produites sont lentes et doivent être favorisées par l'agitation. — Les réactifs liquides sont de beaucoup les plus nombreux. On doit s'assurer que la précipitation est complète en ajoutant une goutte du réactif dans la liqueur éclaircie par le repos ; mais on doit éviter d'en ajouter un trop grand excès, qui, souvent, peut redissoudre une partie du précipité, et dont l'introduction dans la liqueur filtrée peut être une cause de gêne et même d'erreur pour les déterminations ultérieures. La précipitation se fait à froid ou à chaud. — Enfin, nous citerons comme réactif gazeux, l'hydrogène sulfuré, qui est un des plus usités

et dont l'emploi présente un grand avantage sur celui de sa dissolution.

14. *Séparation des précipités.* — Les précipités étant formés, il faut les séparer des liqueurs par filtration et les laver pour entraîner les matières dissoutes qui les accompagnent. Cette séparation doit être rigoureuse dans les dosages; il n'est pas toujours nécessaire qu'elle soit aussi complète dans les opérations qualitatives. Quoi qu'il en soit, on doit chercher à économiser autant que possible l'eau de lavage, pour diminuer la durée des filtrations et éviter l'action dissolvante de l'eau sur les précipités; on obtiendra ce résultat, soit dans les filtrations, soit dans les décantations, en faisant écouler la plus grande quantité possible du liquide qui baigne le précipité avant d'ajouter de nouveau de l'eau pour laver ce dernier.

On se sert de filtres de papier blanc non collé; il serait bon de se servir toujours de papier lavé aux acides, les papiers ordinaires pouvant abandonner aux liqueurs acides des quantités plus ou moins grandes de sels calcaires. Dans les analyses quantitatives, on ne doit faire usage que de papiers ne contenant qu'une quantité de matières minérales extrêmement faible ou même négligeable. Mais le prix en est assez élevé, aussi se sert-on généralement de papier à filtrer ordinaire dans les analyses qualitatives; toujours est-il bon d'essayer ce papier qualitativement et de vérifier, par les procédés ordinaires, que les liqueurs acides ne lui enlèvent pas de quantités sensibles de matières calcaires.

Les filtres que l'on emploie peuvent être à plis ou sans plis; mais les derniers ne sont guère employés que pour les dosages, et l'on se sert généralement dans les opérations qualitatives de filtres à plis, qui sont plus rapides, la surface qu'ils présentent aux liquides étant plus considérable.

Le filtre est placé dans un entonnoir qui doit toujours le dépasser.

Le lavage des précipités, pour être rigoureux, doit être fait par décantation, les liqueurs décantées étant jetées successivement, après filtration complète de la liqueur précédente, sur le filtre, dans lequel on n'entraîne le précipité que lorsque le lavage est terminé. Mais, pour les essais qualitatifs, qui exigent une séparation moins rigoureuse, on peut opérer ainsi qu'il suit : le précipité est versé sur le filtre avec le

liquide qui le baigne, et l'on recueille la liqueur filtrée que l'on met à part, sans l'étendre d'eau pour les essais ultérieurs. Une fois que tout le liquide est écoulé, on lave le précipité en le détachant du filtre autant que possible, avec le jet d'une pissette; on laisse égoutter de nouveau; puis, on détache le filtre de l'entonnoir et on le pose sur quelques feuilles de papier buvard, pour enlever les dernières portions de liquide. Il est bon, du reste, en général, de ne pas s'en tenir là, et de soumettre le précipité à un nouveau lavage en replaçant le filtre dans l'entonnoir, en perçant le fond avec une baguette, détachant le précipité du filtre avec une fiole à jet, et le recevant dans un verre; après avoir agité, on verse de nouveau sur un second filtre le liquide qui a entraîné le précipité.

On devra dans certains cas s'assurer que le lavage a été poussé assez loin en essayant avec des réactifs appropriés la dernière eau de lavage.

CHAPITRE III

Essais par voie sèche.

Bien que nous nous proposions ici l'étude des procédés analytiques par voie humide, nous devons cependant dire un mot sur un certain nombre d'essais par voie sèche, auxquels nous aurons plusieurs fois l'occasion de recourir.

15. *Du chalumeau.* — Le chalumeau le plus simple consiste en un tube de fer conique recourbé à son extrémité ; le plus souvent, on fait usage d'un instrument plus compliqué, composé de deux pièces coniques s'adaptant perpendiculairement l'une sur l'autre, et dont la première porte une embouchure d'ivoire, la seconde un ajutage de platine. Toutes les flammes conviennent pour les essais au chalumeau, même celle donnée par un bec Bunsen, lorsque la virole inférieure en est complètement fermée. On doit tout d'abord apprendre à produire avec le chalumeau un jet continu ; pour cela, il faut que l'air soit insufflé directement par les joues et non par les poumons. On doit donc s'habituer à maintenir ses joues gonflées d'air, tout en respirant normalement par le nez.

On peut produire avec le chalumeau soit la *flamme* dite d'*oxydation*, soit la *flamme de réduction;* la première en introduisant le bec du chalumeau dans l'intérieur de la flamme et en soufflant fortement, la seconde en le plaçant en dehors de la flamme et soufflant d'une manière modérée. C'est la pointe brillante du cône intérieur et non l'extrémité de la flamme que l'on devra diriger sur les corps que l'on veut réduire à la flamme de réduction.

16. *Essais dans un tube fermé par un bout.* — On pourra faire usage d'un tube à essai ordinaire, si l'on dispose de grandes quantités de matière ; on se servira, dans le cas contraire, d'un tube étroit fermé par un bout. On pourra ainsi constater divers phénomènes qui donneront d'utiles indications, quand on chauffera un corps dans le fond de ce tube : soit un dégagement de vapeur d'eau qui se condensera sur les parties froides (sels hydratés) et qui pourra être dans certains cas acide ou alcaline (phosphate d'ammoniaque) ; soit une sublimation d'un corps solide (sulfure d'arsenic); soit un dégagement gazeux d'oxygène (chlorate de potasse), d'acide carbonique (bicarbonates), de vapeurs rouges (azotate de plomb) ; soit une carbonisation de la matière (composés organiques).

17. *Essais dans un tube ouvert.* — On se sert d'un tube à gaz ordinaire, coudé légèrement à deux ou trois centimètres de son extrémité. Les corps à essayer seront chauffés au sommet de l'angle de courbure ; le courant d'air qui s'établira dans le tube déterminera une oxydation dont les produits pourront être plus ou moins caractéristiques ; c'est ainsi que les sulfures donneront de l'acide sulfureux, les arséniures de l'acide arsénieux.

18. *Essais sur le charbon.* — Ces essais se font en dirigeant la flamme d'oxydation ou de réduction du chalumeau sur les corps à essayer que l'on a placés dans une petite cavité creusée à l'extrémité d'un morceau de charbon de bois. On peut aussi observer certains phénomènes ; soit d'oxydation, par exemple, avec l'antimoine, l'auréole formée sur le charbon par le métal oxydé, ou l'incandescence de ce dernier ; soit de réduction, et c'est le cas le plus fréquent, par exemple la réduction d'un sel de plomb avec production d'un globule métallique. Pour déterminer ces réductions, on ajoute souvent aux substances pulvérisées un mélange de cyanure de potassium et de carbonate de potasse.

On pourra aussi, soit sur le charbon, soit plus commodément sur une lame de platine, essayer l'action de quelques réactifs ; mais ce mode d'essai est assez limité. C'est ainsi qu'on obtiendra, en chauffant de l'alumine avec de l'azotate de cobalt, une coloration bleue, assez peu caractéristique du reste.

19. *Perles.* — On fait une petite boucle à l'extrémité d'un fil de platine (fig. 4); on la fait rougir sur un bec de gaz, et on la plonge encore chaude dans du borax grossièrement pulvérisé dont quelques fragments se fixent sur la boucle de platine. Si l'on chauffe de nouveau celle-ci au chalumeau, le borax, après avoir perdu son eau de cristallisation et s'être plus ou moins boursouflé, se fondra en une perle limpide maintenue par les bords de la boucle. Si l'on touche avec cette perle encore chaude, le corps à essayer réduit en poudre, ou si on la trempe dans la solution, et si on chauffe de nouveau, le borax réagira sur les oxydes, les dissoudra en formant des borates fusibles et produisant des perles transparentes de diverses couleurs, lesquelles peuvent, du reste, changer après refroidissement, et être différentes suivant qu'elles ont été produites au feu d'oxydation ou de réduction.

Fig. 4.
Fil de platine recourbé en boucle.

Il faudra ne mettre sur la perle de borax que très peu de substance, pour que la coloration ne soit pas trop intense, ce qui empêcherait de la distinguer.

Le sel de phosphore (phosphate de soude et d'ammoniaque) sert de même, mais moins fréquemment que le borax, à produire des perles dans les essais par voie sèche.

Dans certains cas, les corps ne se dissolvent pas tout entiers dans la perle, et le résidu forme un squelette infusible (silice).

20. *Coloration de la flamme.* — On emploiera la flamme d'oxydation du chalumeau, ou beaucoup plus commodément la flamme d'un bec Bunsen brûlant du gaz mélangé d'air. Si l'on introduit dans cette flamme un fil de platine imprégné d'un sel solide pulvérisé ou dissous, elle prend des colorations souvent caractéristiques : jaune, pour le sodium; violette, pour le potassium; rouge, pour le strontium; verdâtre, pour le baryum; bleue, pour le cuivre; etc. Ces colorations sont souvent masquées par celle de la soude, dont une trace donne à la flamme une teinte jaune; on a recommandé, pour pouvoir constater, même en présence de la soude, la coloration produite par certains métaux, le potassium en particulier, de regarder la flamme à travers un verre bleu épais (verre de cobalt); la flamme serait cramoisie, malgré la présence

de la soude ; à la vérité nous n'avons pu tirer aucun résultat de l'emploi du verre bleu, et la coloration donnée à la flamme par un sel de sodium pur, nous a toujours paru cramoisie à travers un verre bleu, comme celle correspondant à un sel de potassium.

21. *Analyse spectroscopique.* — Nous avons vu que les résultats que l'on peut tirer de la coloration de la flamme d'un bec de Bunsen par l'action des sels métalliques sont fort incertains, lorsque ces derniers ne sont pas absolument purs, et que les colorations données par certains métaux, même en proportion extrêmement faible, peuvent souvent masquer celles qui résulteraient d'autres métaux mélangés aux premiers dans des proportions considérables.

Il n'en est pas de même des résultats que l'on peut tirer d'une autre méthode d'une précision extrême, et au moyen de laquelle on peut, quand on a acquis une habitude suffisante, constater l'existence des plus faibles quantités d'un métal mélangé à de fortes proportions d'autres métaux. C'est la méthode spectroscopique.

Rappelons-en le principe : si l'on examine à travers un prisme la flamme bleue d'un bec de Bunsen brûlant du gaz mélangé d'air, il ne se produit pas de spectre appréciable ; les métaux ou leurs sels étant placés dans la flamme font apparaître des raies brillantes dont les couleurs sont caractéristiques pour un même métal et qui occupent dans le spectre des positions déterminées et constantes.

Se fondant sur ce fait, Kirchhoff et Bunsen ont créé une nouvelle méthode d'analyse qualitative basée sur l'emploi du spectroscope. Nous allons d'abord donner une description rapide de cet instrument.

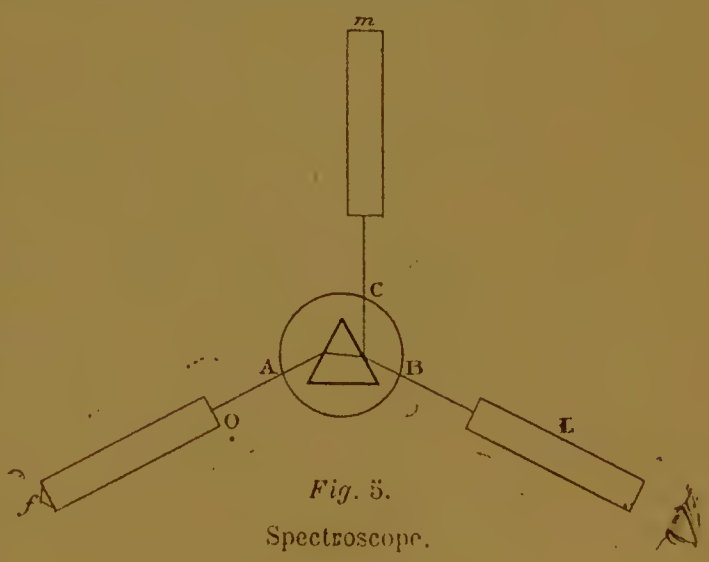

Fig. 5.
Spectroscope.

Au centre de l'appareil (fig. 5), un prisme de verre, et plus généralement un système de deux ou trois prismes, est posé verticalement. Trois

tubes de lunette peuvent se mouvoir autour de ce prisme. Il est enfermé dans un tambour noirci percé de trois ouvertures en A, B et C. L'un des tubes porte une fente *f*, dont on peut faire varier l'ouverture au moyen d'une vis. Derrière cette fente brûle le bec Bunsen, dans la flamme duquel on introduit, au moyen d'une spirale ou d'un morceau de toile de platine mobile le long d'une tige verticale, des parcelles de la substance à essayer. Un objectif O, dont le foyer est en *f*, rend les rayons parallèles. Le faisceau réfracté est reçu dans une petite lunette à réticule L, pouvant tourner autour de l'axe du prisme. En *m* est placé un micromètre horizontal éclairé par derrière au moyen d'une lampe et dont l'image se réfléchit sur la face d'émergence du prisme et se projette sur le spectre, de sorte que l'on peut voir avec quelles divisions coïncident les raies que l'on observe. On peut du reste, à l'aide d'une vis micrométrique, déplacer verticalement ou horizontalement l'image du micromètre, ce qui permet de placer l'échelle à n'importe quelle hauteur et de faire coïncider une raie avec une division déterminée.

La partie inférieure de la fente porte un petit prisme qui permet de comparer le spectre de deux flammes. On peut, en effet, placer latéralement une deuxième flamme et les rayons émis par cette dernière éprouvant la réflexion totale dans ce prisme, formeront en traversant le prisme central un spectre au dessous de celui donné par les rayons qui passent dans la partie libre de la fente.

Les spectres des métaux se composent de raies brillantes qui sont d'autant plus nombreuses que la température est plus élevée. Voici les principales raies correspondant à quelques métaux : le sodium et ses sels donnent ainsi une raie jaune brillante, coïncidant avec la raie noire D du spectre solaire ; si la dispersion est grande, cette raie peut être dédoublée ; le potassium, deux raies, l'une rouge, l'autre bleu indigo ; le lithium, une belle raie rouge carmin, une raie très pâle rouge orangé, et si la température est très vive, une raie bleue ; le strontium, une série de raies, surtout orangées, deux rouges et une bleue qui caractérise surtout ce métal en présence de la chaux.

Une première application de la méthode spectroscopique a été la découverte par Kirchhoff et Bunsen de deux nouveaux métaux, qu'ils désignèrent sous les noms de cœsium et de rubidium ; cette découverte a été suivie de plusieurs autres.

La méthode spectroscopique a permis aussi d'établir la diffusion dans la nature de certains métaux, tels que le lithium, considérés auparavant comme très rares.

Sa sensibilité est excessive. On peut en juger par ce fait que l'on aperçoit très nettement la raie du sodium, en faisant détoner dans une chambre de 60 mètres cubes un mélange de trois milligrammes de chlorate de soude et de sucre de lait. Or il est facile de calculer qu'il ne passe pas plus de $\frac{1}{20\,000\,000}$ de milligramme de sel dans les 50 centimètres cubes qui traversent la lampe Bunsen dans une seconde. Il suffit de secouer un objet quelconque au voisinage de la flamme pour que celle-ci elle-même se colore d'une manière manifeste, par suite des traces de sels de soude contenus dans la poussière. Un fil de platine donne de même une coloration jaune s'il n'a pas été chauffé pendant quelque temps au préalable. Le spectre de la flamme présente dans ces conditions avec la plus grande netteté la raie jaune du sodium.

Bandes d'absorption. — Si l'on interpose devant une flamme, donnant un spectre continu, un liquide coloré, ce liquide absorbera certains rayons correspondant aux diverses portions du spectre. De là résulte la production de bandes d'absorption qui pourront servir à caractériser certains corps.

On se sert encore du spectroscope : le liquide coloré qu'on étudie est enfermé dans un tube aplati si la coloration est intense, sinon dans un tube à essai ; enfin, si la dilution est très grande, dans un tube que l'on regardera dans le sens de sa longueur ; on interpose le tube entre la fente du spectroscope et une lumière blanche.

C'est ainsi qu'avec une solution concentrée d'hémoglobine, on n'apercevra que la partie rouge du spectre ; la lumière jaune entre les raies C et D apparaîtra vaguement ; les autres couleurs auront disparu. Si la solution est diluée et si l'on a affaire à de l'hémoglobine oxydée (oxyhémoglobine), on voit le spectre entier et entre D et E deux bandes noires séparées par un intervalle lumineux (fig. 6) ; la plus rapprochée de D est plus étroite ; l'autre a une largeur double. On peut encore apercevoir ces bandes avec une dilution correspondant à $\frac{1}{10\,000}$ d'hémoglobine. — Si, en second lieu, on soumet l'hémoglobine à l'action d'agents réducteurs, tels que l'hydrogène

Fig. 6.
Bandes d'absorption de l'oxyhémoglobine.

sulfuré, le sulfhydrate d'ammoniaque, le sulfate de protoxyde de fer, au lieu de deux bandes, on n'en aperçoit plus, au bout de quelques instants, qu'une seule, à bords moins nets que pour les deux bandes observées dans le cas précédent (fig. 7).

Fig. 7.
Bande d'absorption de l'hémoglobine réduite.

L'hémoglobine oxycarbonée, qui est contenue dans le sang traité par l'oxyde de carbone donne deux bandes obscures comme l'oxyhémoglobine, mais qui diffèrent un peu par la position de la première bande située un peu plus à droite de la raie D. Ces deux bandes persistent dans le sang traité par le sulfhydrate d'ammoniaque ; il n'y a pas réduction comme cela s'observe avec l'oxyhémoglobine. Cette dernière différence surtout permet de caractériser l'oxyde de carbone.

Application du spectroscope à la recherche des métaux qui existent dans le soleil et dans les astres. — Kirchhoff et Bunsen ont montré que chacune des raies brillantes correspondant à un grand nombre de métaux coïncidaient exactement avec une des raies noires du spectre solaire, et ils en ont donné l'explication. La lumière d'une flamme colorée n'est pas transparente pour les rayons de la même couleur, et elle les absorbe. Ce fait résulte de l'expérience du *renversement des raies :* soit une lumière donnant au spectroscope un prisme continu, celle, par exemple, qui résulte du platine incandescent ; si l'on place devant cette lumière une flamme contenant du sodium, on observera une raie noire correspondant avec la raie D du spectre solaire. Il en sera de même pour les autres métaux. On en conclut que le soleil donne une lumière homogène, mais que cette lumière traverse une atmosphère incandescente contenant des vapeurs de sodium et de divers métaux, ce qui donne naissance aux raies noires du spectre solaire. D'où l'on peut déduire la nature des métaux qui existent à l'état de vapeur dans l'atmosphère du soleil. On y a trouvé ainsi un grand nombre des métaux terrestres.

— Le spectre solaire présente aussi certaines raies noires qui sont distinctes des précédentes et qui proviennent d'une autre cause. Ce sont des raies d'absorption qui sont produites par l'atmosphère terrestre. On les désigne sous le nom de *raies telluriques*. Elles varient avec l'état et l'épaisseur de la couche d'air traversée ; nous n'en parlerons pas ici.

— Nous avons montré l'application du spectroscope à la détermination des métaux terrestres ; nous avons vu qu'on est allé plus loin, et qu'on a pu avoir, au moyen des méthodes spectroscopiques, des indications précises sur la nature des métaux qui existent dans le soleil. Ce n'est pas tout et les investigations ont pu être poussées en dehors de notre monde solaire.

Les étoiles, les nébuleuses elles-mêmes donnent encore des spectres qui présentent des raies noires. On y retrouve encore l'indication de la présence des métaux terrestres. Certaines étoiles colorées donnent un spectre dans lequel on trouve des raies d'absorption telles que celles du brôme et de l'acide hypoazotique.

Ainsi se trouve démontrée l'unité de constitution des mondes. Nous n'insisterons pas davantage sur ces considérations qui, bien que du domaine de l'analyse, sont trop éloignées du genre de recherches dont nous avons à nous occuper ici.

CHAPITRE IV

Dissolution et essais préliminaires.

22. *Dissolution.*— On opère les essais par voie humide sur les corps en dissolution. Si ces derniers sont à l'état solide, trois cas peuvent se présenter : Les corps à analyser sont solubles dans l'eau, insolubles dans l'eau et solubles dans les acides, insolubles dans l'eau et dans les acides.

Si on a à analyser des mélanges de ces trois sortes de corps, on les séparera en épuisant l'action des dissolvants.

Si les corps sont insolubles dans l'eau, ce que l'on reconnaît à ce que, après un traitement par l'eau, la liqueur filtrée ne laisse pas de résidu sensible par évaporation sur une lame de platine, ou bien si on a un mélange de matières solubles et de matières insolubles, ce que l'on reconnaît à ce que les résidus successifs de l'action de l'eau vont en décroissant jusqu'à devenir nuls, les substances insolubles sont traitées par l'acide chlorhydrique étendu à froid, puis concentré à froid et à chaud. On devra soigneusement noter les dégagements d'acide carbonique, d'acide sulfhydrique, d'acide sulfureux, de chlore, d'acide cyanhydrique, les dépôts de soufre, de silice qui pourront résulter de l'action des acides. Le résidu lavé à l'eau sera traité par de l'acide azotique que l'on diluera ensuite, puis enfin par l'eau régale.

Enfin, s'il reste comme résidu des corps insolubles dans l'eau et dans les acides, on les transformera en combinaisons solubles soit dans l'eau soit dans les acides, ainsi qu'il sera indiqué à propos de l'analyse des sels insolubles dans l'eau et dans les acides (66, p. 61).

Le résidu peut, dans certains cas, être formé de charbon ou de soufre, mais ces corps sont faciles à reconnaître par combustion sur une lame de platine.

Nous supposerons donc toujours les corps à l'état de dissolution.

23. *Essais préliminaires.* — On cherchera d'abord quelle est la réaction de cette dissolution sur le tournesol. De cet essai, on pourra, comme nous le verrons plus loin, déduire des indications importantes.

On cherchera ensuite s'il se produit un précipité par l'addition de l'eau, ce qui indiquerait la présence de certains métaux (antimoine, étain, bismuth).

Enfin, on ne devra jamais oublier de rechercher si la solution ne renferme pas de matières organiques donnant un résidu charbonneux par la calcination en tube fermé. Dans ce cas, on doit les détruire par la calcination faite sur une portion suffisante pour la recherche des métaux. Cette opération est indispensable, car les matières organiques peuvent masquer la présence de certains métaux et empêcher certaines réactions de se produire ; c'est ainsi que l'oxyde de cuivre n'est pas précipité par la potasse en présence de l'acide tartrique, non plus que l'alumine, les sesquioxydes de fer et de chrome, par l'ammoniaque. Si la calcination ne donne pas de résidu charbonneux, il peut cependant exister dans les mélanges certains composés organiques, tels que des acétates, des oxalates, etc. Mais la présence de ces derniers ne sera pas nuisible et il sera inutile de les détruire. Du reste, il est bon, avant d'effectuer la calcination, de séparer par l'hydrogène sulfuré les métaux précipitables par ce dernier, cette réaction n'étant pas empêchée par les matières organiques. On doit même opérer ainsi dans le cas de mélanges pouvant contenir des sels de mercure qu'on s'exposerait à volatiliser pendant la calcination.

Quels que soient les résultats d'un essai préalable, on devra toujours supposer que tous les corps existent dans les mélanges à analyser, et appliquer d'une manière systématique les méthodes qui servent à les séparer. On devra éviter l'emploi de certains réactifs spéciaux, tels que l'iodure de potassium, que l'on est quelquefois porté à essayer à cause de la coloration des précipités qu'ils forment avec certains métaux. On s'exposerait ainsi à commettre des erreurs, par suite des idées préconçues que l'on pourrait se faire sur la constitution du mélange ; il ne faut pas oublier, en effet, que les réactions peuvent être souvent modifiées par la présence d'autres corps.

CHAPITRE V

Marche générale dans la recherche des métaux par voie humide.

24. Nous allons exposer les méthodes qui permettent de déterminer la nature des métaux, soit dans un sel isolé, soit dans un mélange de sels, que nous supposerons amenés à l'état de dissolution, ainsi qu'il a été dit dans le chapitre précédent. Ces méthodes sont dichotomiques, c'est-à-dire que chaque réaction générale permettra de séparer les métaux en deux groupes, qui seront ensuite subdivisés de même jusqu'à ce que l'on arrive à la détermination de chaque métal.

25. Si la liqueur est alcaline, ou même neutre, on l'acidulera par de l'acide azotique, et s'il se forme ainsi un précipité, on le recueillera et on l'analysera d'après la méthode relative aux sels insolubles. On essayera ensuite l'action des réactifs généraux suivants, que nous allons passer en revue et pour l'emploi desquels on devra tenir compte des recommandations qui suivent, et sur l'importance desquelles nous ne saurions trop insister.

26. *Acide chlorhydrique.* — Si l'on constate que l'addition d'une goutte de cet acide détermine la formation d'un précipité, on continuera à en verser goutte à goutte jusqu'à ce que de nouvelles portions ne déterminent plus de précipité.

On séparera ainsi, à l'état de chlorures, un premier groupe de métaux :

Le plomb,
Le mercure au minimum,
L'argent (1).

---

(1) On ne doit pas oublier que le chlorure d'argent se redissoudrait assez facilement dans un trop grand excès d'acide chlorhydrique.

En réalité, le chlorure de plomb n'est pas absolument insoluble dans l'eau ; aussi le plomb pourrait-il passer inaperçu, dans le cas d'une dilution considérable ; on le retrouverait alors dans le précipité produit par l'acide sulfhydrique, ainsi que nous le verrons tout à l'heure.

Il faut bien se garder de confondre les trois précipités précédents avec ceux qui peuvent se produire quand on verse de l'acide chlorhydrique concentré dans les solutions non diluées de certains sels (chlorure de baryum, nitrate mercurique, etc.) : les sels cristallisés qui se séparent ainsi (chlorure de baryum, bichlorure de mercure) se dissolvent par l'addition d'une petite quantité d'eau.

27. *Acide sulfhydrique.* — Ce réactif doit être employé à l'état gazeux.

S'il se forme un précipité, celui-ci, dans certains cas, ne sera formé que de soufre pouvant brûler sans laisser de résidu ; c'est ce qui aura lieu avec les sels de peroxyde qui seront ramenés à un état inférieur d'oxydation, avec l'acide chromique, bromique, iodique, l'acide sulfureux, etc. Tout en notant cette indication qui nous donnera des renseignements utiles, nous ne tiendrons pas compte de ce précipité et nous continuerons les essais suivants sur la liqueur filtrée ainsi réduite par un excès d'hydrogène sulfuré.

On doit faire passer l'acide sulfhydrique dans la liqueur chaude, du moins à la fin de l'opération. Il ne faut pas oublier, en effet, que *l'acide arsénique* n'est précipité à froid qu'avec une lenteur extrême, et qu'on pourrait, en opérant à froid, le laisser passer inaperçu, ou ne le séparer qu'incomplètement.

Il faut toujours, du reste, s'assurer que la précipitation est complète, et que le gaz sulfhydrique n'exerce plus d'action, même à chaud, sur la liqueur filtrée.

On devra, si la liqueur primitive est très acide, essayer l'action de l'hydrogène sulfuré sur la liqueur filtrée étendue d'eau. Les sulfures précipitables par l'hydrogène sulfuré en liqueur acide sont, en effet, généralement attaquables par les acides concentrés, et ne se produiraient pas par conséquent dans une liqueur contenant une grande quantité d'acide. C'est là une cause d'erreur assez fréquente dans les analyses et qui amène non seulement des oublis parmi les métaux qui peuvent, en liqueur acide, former des sulfures insolubles avec l'hydro-

gène sulfuré, mais encore des confusions dans la suite, les métaux non précipités par ce réactif l'étant ultérieurement par l'ammoniaque ou le sulfhydrate d'ammoniaque, en même temps que des métaux d'un groupe différent. Si donc l'on constate la production d'un trouble par l'action de l'hydrogène sulfuré sur une partie de la liqueur filtrée diluée, on doit terminer la précipitation dans la totalité de cette liqueur additionnée d'eau. A partir d'une certaine dilution qui n'aura jamais besoin d'être bien considérable, la séparation se fera d'une manière complète.

On ne devra pas se laisser induire en erreur par la couleur du précipité qui peut se former au début par l'action de l'hydrogène sulfuré. C'est ainsi qu'un sel de plomb en liqueur chlorhydrique pourra donner d'abord naissance à un précipité rouge orangé de chlorosulfure ressemblant au sulfure d'antimoine. De même pour un sel de mercure. Ces chlorosulfures sont ensuite transformés en sulfures noirs par l'action prolongée du réactif.

Nous terminerons par une dernière observation. Nous avons dit que la précipitation par l'hydrogène sulfuré devait être toujours faite en présence d'un excès d'acide, et que l'on doit aciduler la liqueur si elle est neutre ou alcaline. Cette addition doit être faite même dans le cas d'une liqueur acide dont l'acidité serait due à un acide organique. C'est ainsi que dans une liqueur contenant des sels de fer, de zinc, de nickel ou de cobalt à acides organiques, ou les sels des mêmes métaux à acides minéraux, en présence de sels tels que l'acétate de soude, les métaux de ces sels seront précipités par l'hydrogène sulfuré, même en présence d'un excès d'acide organique, tel que l'acide acétique, bien que ces métaux n'appartiennent pas au groupe des métaux précipitables par l'hydrogène sulfuré en liqueur acide. Il est facile de voir si la liqueur contient un excès d'acide minéral libre ; il suffit de verser dans une petite partie une goutte d'une solution de *violet d'aniline*, matière colorante qui passe au vert sous l'action des acides minéraux, et reste violette ou bleue sous l'influence des acides organiques tels que l'acide acétique.

Le groupe des métaux précipitables par l'acide sulfhydrique en liqueur acide est divisé en deux, suivant que leurs sulfures sont solubles ou non dans le *sulfhydrate d'ammoniaque*.

Les premiers sont des sulfures acides ; c'est pourquoi ils se dissolvent dans les sulfures alcalins en donnant des sulfosels. On séparera ainsi le groupe des métaux suivants :

L'or,
L'arsenic,
L'antimoine,
L'étain.

Les seconds, dont les sulfures sont insolubles dans le sulfhydrate d'ammoniaque sont :

Le mercure au maximum,
Le platine,
Le bismuth,
Le plomb,
Le cuivre,
Le cadmium.

Remarquons que nous retrouvons encore le plomb, bien que nous l'ayons déjà rencontré dans le premier groupe des métaux précipitables par l'acide chlorhydrique. Cela tient à la solubilité relative de son chlorure. Pour la même raison, nous devons toujours rechercher le plomb dans le groupe des métaux précipitables par l'hydrogène sulfuré, lorsque nous ne l'aurons pas déjà caractérisé dans le groupe précédent.

28. *Chlorhydrate d'ammoniaque et ammoniaque.* — Avant d'essayer l'action de l'ammoniaque sur la liqueur débarrassée des métaux précédents, on y verse du chlorhydrate d'ammoniaque en quantité notable.

L'addition de sel ammoniacal a pour but d'empêcher la précipitation de certains métaux (magnésie, manganèse) par l'ammoniaque ; les sels de ces métaux, en effet, ne sont pas précipitables par ce réactif en présence du chlorhydrate d'ammoniaque, par suite de la formation de sels doubles ; la magnésie précipitée par un carbonate alcalin est même redissoute par le chlorhydrate d'ammoniaque. C'est pour la même raison que l'ammoniaque pure ne donne lieu qu'à une séparation partielle de la magnésie dans une solution exempte de sels ammoniacaux, une portion restant en dissolution à l'état de sel double formé par le sel ammoniacal qui provient de cette séparation.

Avant de verser le chlorhydrate d'ammoniaque et l'ammoniaque, on ne devra pas oublier de faire bouillir la liqueur avec une goutte d'acide azotique, afin de peroxyder le fer, pour que ce métal soit précipité à l'état de sesquioxyde de fer. A l'état de protoxyde, il resterait en dissolution dans la liqueur comme la magnésie et ne se séparerait que lentement par suite de l'oxydation au contact de l'air.

Quant au zinc, au nickel et au cobalt, ils sont précipités par l'ammoniaque, mais l'oxyde mis en liberté se redissout avec la plus grande facilité dans un excès de ce réactif.

On voit déjà que s'il se forme un précipité par suite de l'addition d'ammoniaque, on ne devra en tenir compte que s'il est permanent, c'est-à-dire s'il ne se redissout pas dans un grand excès de réactif.

On séparera ainsi à l'état de sesquioxyde les trois métaux :

Le fer,
Le chrome,
L'aluminium.

Mais le précipité pourra être beaucoup plus complexe, et il est facile de voir qu'il pourra contenir aussi certains métaux des groupes suivants :

Le calcium,
Le baryum,
Le strontium,
Le magnésium,
Le manganèse.

Prenons, en effet, du phosphate de chaux, de magnésie, du phosphate ammoniaco-magnésien, etc., et dissolvons-les dans de l'acide chlorhydrique ; nous aurons une liqueur à réaction acide. Cette liqueur étant additionnée d'ammoniaque, le phosphate terreux qui était dissous à la faveur de l'acide chlorhydrique se reconstituera et se séparera par précipitation. On voit donc que le précipité produit par l'ammoniaque pourra contenir les métaux terreux, ainsi que le manganèse, toutes les fois que l'on sera en présence d'acides pouvant former avec eux des sels insolubles (acide phosphorique, borique, silicique, oxalique, etc.) (1), bien que, en l'absence de ces acides, ces

(1) Nous ne parlerons pas ici des acides organiques carbonisables par l'action de la chaleur que nous supposons avoir été détruits par une calcination préalable.

métaux ne soient pas précipités par l'ammoniaque en présence du chlorhydrate d'ammoniaque. Quant aux autres métaux suivants, zinc, nickel, cobalt, ils ne formeront pas de précipités permanents par l'addition du chlorhydrate d'ammoniaque et de l'ammoniaque, même si l'on se trouve en présence des acides qui peuvent former avec eux des sels insolubles ; à une condition toutefois, c'est que l'on ajoute une quantité considérable d'ammoniaque et de sel ammoniacal, recommandation déjà faite plus haut.

On voit donc que, suivant que l'on sera être en présence des acides dont nous avons parlé ou non, le groupe des métaux précipitables par l'ammoniaque sera être plus ou moins compliqué. Dans le dernier cas, il ne pourra contenir que trois métaux à l'état de sesquioxydes, le *fer*, le *chrome*, l'*aluminium*. Dans le premier cas, au contraire, il pourra contenir, outre les trois métaux précédents, du *calcium*, du *baryum*, du *strontium*, du *magnésium*, du *manganèse*, ces deux derniers métaux étant précipités cette fois malgré la présence du chlorhydrate d'ammoniaque.

On devra donc rechercher, en général, ces métaux, et ce n'est que dans certains cas spéciaux, par exemple dans l'analyse d'un alliage, ou bien si la liqueur primitive est neutre au tournesol, que l'on pourra se borner à la recherche des trois premiers métaux.

Nous aurons donc à étudier deux méthodes relatives, l'une à ce cas restreint, l'autre au cas général.

29. Ainsi qu'on le voit, le précipité obtenu par l'action de l'ammoniaque peut être assez complexe ; aussi avons-nous évité de le compliquer encore davantage, comme on le fait généralement, en ajoutant immédiatement dans la liqueur, non séparée du précipité qui a pu être produit par l'ammoniaque, du sulfhydrate d'ammoniaque.

Ce réactif précipiterait à l'état de sulfures :

Le zinc,
Le manganèse,
Le cobalt,
Le nickel.

Nous ne verserons le sulfhydrate d'ammoniaque que dans la liqueur

séparée par filtration du précipité précédent, et celui qu'il pourra y déterminer sera étudié distinctement.

Ainsi qu'on l'a vu plus haut, le manganèse pourra avoir été précipité en partie ou en totalité dans le groupe précédent.

30. *Carbonate d'ammoniaque.* — Ce réactif, versé dans la liqueur qui contient du chlorhydrate d'ammoniaque, séparera à l'état de carbonate :

Le calcium,
Le baryum,
Le strontium.

La magnésie restera, comme nous l'avons dit, en dissolution.

Remarquons encore que ces trois métaux terreux auront pu être précipités en partie on en totalité par l'ammoniaque.

31. Nous caractériserons la magnésie par le *phosphate de soude* et l'*ammoniaque.*

Même remarque que pour les terres métalliques.

32. Il nous restera enfin un dernier groupe de métaux :

Le potassium,
Le sodium,
Le lithium,
L'ammoniaque.

non précipitables par les réactifs précédents.

CHAPITRE VI

Détermination de la base d'un sel simple.

33. Il est rare que l'on ait à analyser un sel simple, c'est-à-dire la combinaison d'une seule base avec un seul acide. Même dans le cas de l'analyse d'un sel isolé, on aura en général à rechercher la présence des impuretés qu'il peut contenir, et dont la présence pourra du reste modifier les réactions de ce sel; on sera donc forcé d'avoir recours aux méthodes générales. Aussi regarderons-nous la détermination d'un sel isolé plutôt comme un exercice préliminaire auquel on pourra se livrer avant d'entreprendre l'analyse des mélanges que comme un problème qui se présente réellement dans la pratique.

34. Lorsqu'on n'a à rechercher qu'un seul métal, cette recherche est des plus faciles. Ce métal est, en effet, séparé par les réactifs généraux; on n'a plus qu'à le caractériser. Aussi n'a-t-on pas à effectuer de lavages plus ou moins longs et pénibles comme dans le cas des mélanges.

On devra s'assurer au préalable qu'il n'y a pas d'acide organique carbonisable par l'action de la chaleur, auquel cas, on le détruirait comme nous l'avons vu (**23**, p. 35).

CHAPITRE VII

Détermination de la base d'un sel soluble dans l'eau.

35. Le tableau suivant donne la marche à suivre pour la recherche de la base d'un sel simple dissous dans l'eau :

- *Précipité*, le traiter par AzH^3..
  - il se dissout ..... Ag
  - il ne se dissout pas .....
    - et reste blanc ..... Pb
    - et noircit ..... Hg au min.
- Verser HCl. (Si la liqueur prim. est alcaline, l'aciduler au préalable par AzO^5 en filtrant s'il y a lieu.)
  - *Liqueur.* — La traiter par HS *gazeux* — S'il y a de l'ac. arsénique, la précipitation est lente. On l'activera en chauffant. — La liq. filtrée ne doit plus précipiter par HS même après avoir été étendue d'eau.
    - *Précipité.* (S'il est blanc, voir s'il n'est pas formé que de soufre.) — Laver le préc. et le traiter par du *sulfhydrate d'am.* jaune, en chauffant doucement. Le pr. y est
      - *Soluble* et de couleur foncée (*noir* ou *brun*). — Faire bouillir la liq. prim. avec de l'*acide oxalique*
        - *précipité* d'or métallique ..... Au
        - *pas de précipité* ..... Sn au min.
      - *Soluble* et de couleur claire (*jaune* ou *orangé*). Le traiter à chaud par le *carbonate d'amm.* Le pr. est
        - *soluble* ..... As (1)
        - *insoluble.* Ajouter à la liq. prim. du *zinc*, et traiter le métal précipité par HCl *concentré*, à chaud
          - le métal se dissout avec dégagement d'H et la sol. *diluée* précipite en brun par HS... Sn au max.
          - le métal ne se dissout pas sensiblement et la liq. diluée ne précipite pas ou ne donne qu'un léger précipité orangé par HS ..... Sb (2)
      - *Insoluble* et *jaune* ..... Cd
      - *Insoluble* et *noir.* Ajouter à la liqueur primit. quelques gouttes de SO^3. Il se forme
        - un *pr. blanc* (Pb contenu à cause de la solubilité de son chlorure) .... Pb
        - *pas de pr.* Ajouter à la liqueur prim. AzH^4Cl et agiter. Il se forme :
          - un *précipité jaune* cristallin ..... Pt
          - *pas de pr.* Ajouter à la liq. prim. un excès d'AzH^3. Il se forme :
            - une *liqueur bleue* ..... Cu
            - un *précipité.* Traiter la liq. prim. par la *potasse.* Il se forme un *précipité*
              - *blanc* ..... Bi
              - *jaune* Hg au max.
    - *Pas de pr.* Chasser HS à l'ébullition, puis ajouter en continuant l'ébullition un peu d'AzO^5, pour suroxyder le fer ; dans la liqueur chaude ajouter une gr. quantité de AzH^4Cl et AzH^3.
      - *Précipité* permanent *ocreux.* Traiter la liq. prim. par le *ferricyanure de potassium*
        - *précipité bleu* ..... Fe au min.
        - *pas de précipité* ..... Fe au max.
      - *Précipité* permanent *blanc gélatineux* ..... Al
      - *Précipité* permanent *vert* ..... Cr (3)
      - *Pas de pr.* permanent. — Verser dans la liqueur du *sulfhydr. d'ammon.*
        - *Précipité* *noir.* La liq. prim. traitée par la *potasse* donne un *précipité*
          - *vert pré* ..... Ni
          - *bleu* (la liq. prim. étant rose) ..... Co
        - *Précipité* de couleur *chair* ou *blanc* .....
          - la liq. prim. traitée par la *potasse* donne un *précipité*...
            - *blanchâtre*, brunissant à l'air, insoluble dans un excès ..... Mn (4)
            - *blanc*, soluble dans un excès ..... Zn
        - *Pas de pr.* Verser dans la liq. contenant AzH^4Cl du *carbonate d'ammon.* et chauffer.
          - *Précipité.* La liqueur prim. chauffée avec une solution de *sulfate de chaux* donne.....
            - *pas de précipité*, même après un certain temps ... Ca
            - *précipité.* La liq. prim. traitée par le *bichromate de potasse* donne
              - *un précipité* ..... Ba
              - *pas de précipité.* St
          - *Pas de précipité.* La liqueur ammoniacale est traitée par du *phosphate de soude.*
            - *précipité* ..... Mg
            - *pas de préc.* Ajouter à la liq. prim. de la *potasse* et faire bouillir.
              - Il se dégage des vapeurs alcalines ..... AzH^3
              - Il ne se dégage pas de vapeurs alcalines. La liq. prim. traitée par le *bichlorure de plat.* en présence de HCl donne
                - un *précipité jaune* ..... K
                - *pas de pr.* La liqueur primit. évaporée et humectée d'HCl colore la *flamme* en...
                - *jaune* Na
                - *rouge* Li

(1) L'*arsenic* se trouve dans la liq. prim. à l'état d'*acide arsénique* ou *arsénieux*. La base est donc à rechercher.

(2) Le sel peut être un *antimoniate*, l'acide antimonique ayant été réduit par HS avec mise en liberté de soufre, et dans ce cas, la base est à rechercher.

(3) Le *chrome* peut être à l'état soit d'*ac. chromique*, soit d'*oxyde basique*, dans la liq. prim. Dans ce dernier cas, l'*ammoniaque* produit un préc. vert de *sesquioxyde de chrome* dans la liq. primit. généralement verte ou violette. Dans le premier cas, HS l'a réduit à l'état de sel de sesquioxyde, avec mise en liberté de soufre. La liq. primit. jaune ou orangée, après addition d'ac. acétique, est précipitée en jaune par un *sel de plomb*. La base est à chercher.

(4) Remarque analogue à celle de la note 2, le sel pouvant être un *manganate*, ou un *permanganate*, ce qui serait indiqué du reste par la couleur de la liq. prim.

CHAPITRE VIII

Vérifications.

36. Quand on a déterminé un métal en suivant une marche méthodique quelconque, le métal n'est, en réalité, caractérisé que par un nombre très limité de réactions. Aussi est-il bon de contrôler les résultats par des vérifications diverses; ces vérifications seront indispensables dans les analyses des mélanges de sels, dans lesquels les méthodes de séparation ne permettent pas toujours d'isoler chaque métal d'une manière rigoureuse, ce qui peut être une cause de confusions et d'erreurs. Il faut donc surtout, dans ce cas, accumuler les réactions pour caractériser chaque corps avec toute la certitude possible.

En réalité, nous pourrions donner ici, à ce sujet, tous les caractères des sels métalliques; mais ces caractères se trouvent dans tous les traités de chimie, et nous croyons plus utile de nous borner à rappeler ceux qui nous seront les plus commodes pour la détermination des métaux. Nous allons donc passer en revue, dans l'ordre du tableau précédent, les principaux métaux, en indiquant les divers caractères qui nous serviront à contrôler leur présence dans une dissolution, conjointement à ceux qui nous ont permis de les déterminer dans le cas d'un sel isolé.

37. *Argent.* — Précipité blanc de chlorure par l'*acide chlorhydrique*, cailleboté, s'il est abondant : soluble dans l'ammoniaque, insoluble dans l'acide azotique ; le chlorure d'argent se dissout assez facilement dans l'acide chlorhydrique concentré. — Précipité noir de sulfure par l'hydrogène sulfuré. — Précipité brun par la potasse (AgO).

38. *Plomb.* — Précipité blanc de chlorure par l'*acide chlorhydrique ;* un peu soluble dans l'eau froide, plus soluble dans l'eau bouillante ; la solution saturée à chaud et filtrée cristallise par refroidissement. — Précipité blanc de sulfate de plomb par l'*acide sulfurique.* — Précipité noir de sulfure par l'*hydrogène sulfuré ;* la formation de ce précipité est précédée, en présence de l'acide chlorhydrique, de celle d'un chlorosulfure rouge. — Précipité jaune par le *chromate de potasse ;* ce précipité est soluble dans la potasse et insoluble dans l'acide acétique.

39. *Mercure.* — Les sels de protoxyde donnent avec l'*acide chlorhydrique* un précipité blanc de protochlorure (Hg^2Cl), noircissant par l'ammoniaque ($Hg^2Cl.\ Hg^2AzH^2$). — La *potasse* donne un précipité jaune (HgO) avec les sels de peroxyde, et noir (Hg^2O) avec les sels de protoxyde : les deux sont insolubles dans un excès de réactif. — Les sels de protoxyde et de peroxyde donnent un précipité de sulfures (Hg^2S et HgS) par l'hydrogène sulfuré. La formation du sulfure HgS est précédée, en présence de l'acide chlorhydrique, de celle de chlorosulfures de couleurs diverses. Les deux sulfures de mercure sont insolubles dans l'acide azotique, même à chaud. — La *potasse* précipite en jaune les sels de protozyde (Hg^2O) ; ce réactif versé en excès précipite en jaune les sels de peroxyde (HgO) ; mais, en présence des sels ammoniacaux, le précipité formé par la potasse dans les sels de peroxyde est blanc et a une composition analogue à celle du précipité produit par l'ammoniaque. — L'*ammoniaque* précipite en noir les sels de protoxyde, en blanc les sels de peroxyde avec production de combinaisons spéciales. — Les solutions des sels de mercure légèrement acides donnent sur une *lame de cuivre* décapée une tache de mercure volatil. — Le *protochlorure d'étain* donne immédiatement un précipité gris noir de mercure avec les protosels ; avec les sels de peroxyde, on obtient un précipité blanc (Hg^2Cl) qui, si le réactif est en excès, devient gris rapidement à froid, et immédiatement à chaud, en se transformant en mercure métallique.

40. *Or.* — Précipité noir par l'*acide sulfhydrique,* soluble dans *le sulfhydrate d'ammoniaque* contenant du soufre en dissolution. — Le sulfure et les sels d'or donnent, par calcination, de l'or métallique.

— Bouilli avec une solution d'*acide oxalique*, le chlorure d'or est réduit avec précipitation d'or métallique. — Additionné d'un mélange dilué de *proto* et de *bichlorure d'étain*, il donne naissance à un précipité (pourpre de Cassius).

41. *Étain.* — Les sels de protoxyde précipitent en brun (Sn S), les sels de peroxyde en jaune ($Sn S^2$) par l'*acide sulfhydrique;* les deux sulfures sont solubles dans le *sulfhydrate d'ammoniaque;* pour le premier, le sulfhydrate doit contenir du soufre en dissolution ; ils sont facilement attaquables par les acides concentrés. — Les sels de protoxyde et de peroxyde donnent avec la *potasse* un précipité blanc soluble dans un excès de réactif, quoique plus difficilement pour les sels de peroxyde. — Les sels de protoxyde donnent, avec le bichlorure de mercure à froid, un précipité blanc (Hg^2Cl), qui, si le sel d'étain est en excès, devient gris rapidement, surtout à chaud, en se transformant en mercure métallique.

42. *Arsenic.* — Les arsénites additionnés d'un acide minéral donnent immédiatement avec l'*hydrogène sulfuré* un précipité jaune ($As S^3$), insoluble dans l'*acide chlorhydrique*, soluble dans le *sulfhydrate* et dans le *carbonate d'ammoniaque;* l'hydrogène sulfuré ne précipite pas les solutions alcalines ou neutres ; mais il les colore en jaune, et l'addition d'un acide en sépare alors du sulfure. Les arséniates en solution acide donnent naissance au même sulfure, mais seulement après réduction de l'acide arsénique en acide arsénieux, avec mise en liberté de soufre, qui se précipite en même temps que le sulfure d'arsenic. Cette réduction et cette précipitation se font très lentement à froid, plus rapidement à chaud. — L'*azotate d'argent* donne avec les solutions neutres des arsénites un précipité jaune, avec celle des arséniates un précipité rouge brique ; l'arsénite et l'arséniate d'argent sont solubles dans l'acide azotique, dans l'ammoniaque et dans les sels ammoniacaux. — Dans l'*appareil de Marsh* (pour des essais qualitatifs et lorsque la proportion d'arsenic n'est pas trop peu considérable, on peut remplacer l'appareil de Marsh par un simple tube à essai, muni d'un tube étiré ; on y introduit la liqueur arsénicale avec du zinc et de l'acide sulfurique, dans lequel on a vérifié l'absence d'arsenic par une première opération à blanc, et on n'enflamme le gaz qui se dégage que lorsque l'appareil est purgé d'air).

les arsénites et les arséniates donnent, quand on écrase la flamme avec une soucoupe de porcelaine, des taches d'arsenic que l'on peut caractériser par les réactions suivantes : 1° elles sont solubles dans l'*hypochlorite de soude;* 2° quand on les expose aux vapeurs d'iode, ce que l'on fait en tenant quelque temps une des soucoupes sur lesquelles on a produit des taches, renversée sur une deuxième soucoupe légèrement chauffée et contenant un fragment d'iode, elles deviennent jaunes; 3° enfin, et c'est le caractère le plus précis et qu'il importe le plus de vérifier, oxydées par l'acide azotique, elles donnent naissance à de l'acide arsénique, avec lequel on peut produire de l'arséniate d'argent de couleur rouge brique. Pour obtenir ce dernier, on dissout la tache d'arsenic dans une goutte d'acide azotique, on évapore à sec avec précaution, de préférence au bain-marie; on verse sur le résidu une goutte d'ammoniaque et l'on évapore encore à *siccité;* enfin, on verse une goutte de nitrate d'argent qui donne une tache rouge brique. Il est indispensable d'évaporer complètement l'acide azotique et l'ammoniaque à cause de la solubilité de l'arséniate d'argent dans l'acide azotique, dans l'ammoniaque, dans les sels ammoniacaux, et de l'action de l'ammoniaque sur l'azotate d'argent.

43. *Antimoine.* — L'*eau* précipite les sels d'antimoine avec formation de sous-sels : ce précipité est soluble dans l'acide tartrique, aussi ne se produit-il pas en présence de cet acide, par exemple avec l'émétique. — L'*acide sulfhydrique* donne un précipité orangé soluble dans le *sulfhydrate d'ammoniaque.* — Dans l'*appareil de Marsh*, on obtient, comme avec l'arsenic, des taches qui se distinguent par leur insolubilité dans les hypochlorites alcalins, la réaction de l'iode qui les colore en orangé, et celle de l'acide azotique qui les transforme en acide antimonique, lequel ne produit pas de précipité coloré avec le nitrate d'argent.

44. *Cadmium.* — Précipité jaune par l'*acide sulfhydrique*, insoluble dans le *sulfhydrate*, assez facilement attaquable par les acides concentrés.

45. *Platine.* — L'*acide sulfhydrique* donne lentement à froid, plus rapidement à chaud, un précipité noir, à peu près insoluble dans le

sulfhydrate d'ammoniaque, surtout si ce dernier n'est pas très chargé de soufre. — Le *chlorhydrate d'ammoniaque* donne avec le chlorure de platine un chlorure double ($Az\,H^4\,Cl.\,Pt\,Cl^2$) qui laisse après calcination un résidu de platine métallique ; ce chlorure double ne se précipite que lentement et par l'agitation si les liqueurs sont étendues ; si la dilution était trop grande, on devrait concentrer ces dernières par évaporation ; on peut aussi ajouter de l'alcool, dans lequel le chlorure double est insoluble. — Le chlorure de platine additionné d'acide chlorhydrique est coloré en rouge brun foncé par le *protochlorure d'étain* et se transforme en protochlorure.

46. *Cuivre.* — (Nous ne nous occuperons ici que des sels de protoxyde de cuivre.) Précipité noir par l'*acide sulfhydrique ;* le sulfure de cuivre n'est pas tout à fait insoluble dans le *sulfhydrate d'ammoniaque ;* il est plus insoluble dans le *sulfure de sodium ;* il se dissout facilement dans le *cyanure de potassium ;* aussi les sels de cuivre ne sont-ils pas précipités par l'acide sulfhydrique en présence d'un excès de ce sel, mais la précipitation a lieu si l'on acidifie le mélange par l'acide chlorhydrique. — L'ammoniaque donne dans les sels de cuivre un précipité bleu très facilement soluble dans un excès avec production d'une liqueur bleu intense (bleu céleste). — La *potasse* donne le même précipité, mais un excès d'alcali ne le redissout pas, si la liqueur ne renferme pas de matières organiques telles que l'acide tartrique. — Une lame de fer décapée en contact avec un sel de cuivre, surtout en présence d'un peu d'acide libre, se recouvre d'une tache rouge de cuivre métallique. — Le *ferrocyanure de potassium* donne dans les dissolutions de cuivre un précipité brun rouge de ferrocyanure de cuivre, insoluble dans l'acide acétique et les acides minéraux étendus, soluble dans les alcalis ; cette réaction est très sensible ; dans le cas de solutions extrêmement diluées, on observe encore une coloration.

47. *Bismuth.* — L'*eau* précipite en blanc les solutions des sels de bismuth ramenées à un léger état d'acidité, avec formation de sous-sels ; ce précipité est insoluble dans l'*acide tartrique*, ce qui distingue les sels de bismuth des sels d'antimoine. Si l'eau n'a pas produit de trouble on réussit presque toujours à déterminer la précipitation par l'addi-

tion de chlorure de sodium ou de chlorhydrate d'ammoniaque, ce qui tient à ce que le sous-chlorure de bismuth est le sous-sel le plus insoluble. — L'*acide sulfhydrique* donne dans les sels de bismuth un précipité noir de sulfure, insoluble dans le *sulfhydrate*.

48. *Fer.*—Les sels de protoxyde de fer ne sont pas précipités en solution acide par l'*hydrogène sulfuré ;* les sels de peroxyde sont réduits et transformés en sels de protoxyde avec mise en liberté de soufre. Le précipité de sulfure noir ne peut être obtenu que par le *sulfhydrate d'ammoniaque* on les *sulfures alcalins*. Remarquons cependant, que la précipitation du sulfure de fer par l'hydrogène sulfuré pourrait avoir lieu dans les sels de fer à acides organiques acidulés par un excès d'acide ou dans les sels de fer à acides minéraux additionnés d'acétate de soude, même en présence d'un excès d'acide acétique. — L'*ammoniaque* donne avec les sels ferriques, en l'absence des matières organiques telles que l'acide tartrique, un précipité ocreux de sesquioxyde et dans les sels ferreux un précipité de protoxyde blanc qui verdit rapidement et devient enfin brun au contact de l'air ; les sels de protoxyde ne sont pas précipités par l'ammoniaque en présence des *sels ammoniacaux*, mais la liqueur brunit rapidement en laissant déposer un précipité brun d'hydrates d'oxyde salin et de peroxyde. — Le *carbonate de baryte* précipité déplace à froid tout le peroxyde des persels de fer, à l'état d'hydrate mélangé à un sel basique.— Le *ferrocyanure de potassium* donne avec les sels de peroxyde un précipité de *bleu de Prusse*, et avec les sels de protoxyde un précipité blanc bleuâtre qui bleuit rapidement au contact de l'air. — Le *ferricyanure* donne avec les sels de protoxyde un précipité bleu semblable au bleu de Prusse ; il colore en brun les solutions de peroxyde sans les précipiter. — Le *sulfocyanate de potasse* est sans action sur les sels de protoxyde et colore en rouge de sang les solutions des sels de peroxyde ; cette couleur disparaît par l'addition d'acétate de potasse (la liqueur prenant la coloratien brune de l'acétate de fer) et reparaît par l'acide chlorhydrique. — Les sels de protoxyde sont oxydés par le *permanganate de potasse* qu'il décolore.

Il est rare que les solutions des sels de protoxyde ne soient pas plus ou moins oxydées et ne donnent en même temps les réactions des sels de peroxyde.

49. *Aluminium.* — La *potasse et l'ammoniaque* donnent avec les sels d'alumine un précipité blanc d'alumine (cette réaction est empêchée par l'acide tartrique et un grand nombre de matières organiques) ; le précipité est soluble dans un excès de potasse, insoluble dans un excès d'ammoniaque; aussi l'addition de *chlorhydrate d'ammoniaque* détermine-t-elle la précipitation de l'alumine dissoute dans un excès de potasse. On peut ainsi facilement vérifier la présence de quantités plus ou moins grandes d'alumine qui existent toujours dans une solution ancienne de potasse. — Le *carbonate de baryte* précipité déplace à froid l'alumine mélangée avec un sel basique. — Nous ne citerons que pour mémoire la coloration bleue que l'on obtient en chauffant sur le charbon avec le chalumeau l'alumine ou ses sels additionnés de nitrate de cobalt; cette réaction a lieu avec un grand nombre de sels et n'est pas caractéristique.

50. *Chrome.* — Les sels de chrome donnent par la *potasse* et *l'ammoniaque* un précipité vert de sesquioxyde, soluble à froid dans un excès de potasse, et se séparant complètement après une ébullition plus ou moins prolongée, insoluble dans un excès d'ammoniaque; à froid cependant, de très petites quantités d'oxyde se dissolvent dans un excès d'ammoniaque en donnant une légère coloration fleur de pêcher. La précipitation du sesquioxyde de chrome est empêchée par l'acide tartrique et les matières organiques analogues. — Le *carbonate de baryte* précipité déplace à froid l'oxyde de chrome à l'état d'hydrate de sesquioxyde mélangé avec un sel basique. La séparation est complète après une digestion suffisamment prolongée. — L'oxyde et ses sels calcinés dans une capsule d'argent ou dans un creuset de porcelaine avec de la *potasse* et du *chlorate de potasse* donnent une masse jaune contenant du chromate alcalin, et qui reprise par l'eau donne une solution jaune; cette solution sursaturée par l'acide acétique est précipitée en jaune par les sels de plomb.

Les chromates donnent cette réaction immédiatement. — Traités par l'hydrogène sulfuré en présence d'un acide, ils sont assez rapidement réduits et transformés en sels de chrome avec précipitation de soufre.

51. *Nickel.* — Le *sulfhydrate d'ammoniaque* donne un précipité noir de sulfure. Ce sulfure est un peu soluble dans un excès de réactif,

aussi la liqueur qui le surnage passe-t-elle toujours colorée en brun à travers le filtre; elle ne se décolore avec précipitation de sulfure de nickel, que par sursaturation par un acide. C'est une propriété assez caractéristique des sels de nickel. Remarquons que le sulfure de nickel, aussi bien que celui de cobalt, est insoluble dans l'acide chlorhydrique même assez concentré, plus insoluble même que la plupart des sulfures précipitables par l'hydrogène sulfuré en liqueur acide. Il y a là une sorte de contradiction avec ce fait que les sels de nickel et de cobalt ne sont pas précipités en liqueur acide par l'acide sulfhydrique. Cette contradiction peut s'expliquer en supposant que les sulfures de nickel et de cobalt, au moment de leur mise en liberté, éprouvent une polymérisation, et que c'est à cette transformation moléculaire qu'ils doivent leur grande stabilité. Ajoutons, du reste, que les sels de nickel et de cobalt sont très facilement précipitables par l'hydrogène sulfuré, quand on y remplace l'acide minéral par un acide organique, par exemple, par addition d'un acétate alcalin, et cela même dans une liqueur acidifiée par un excès d'acide acétique. — La *potasse* donne un précipité vert pré insoluble dans un excès. — L'*ammoniaque* donne un précipité analogue, mais soluble dans un excès avec production d'une liqueur bleue. — Les composés du nickel forment avec le *borax* une perle brun rouge peu colorée, surtout à froid. — Le *cyanure de potassium* forme avec les sels de nickel, de même qu'avec ceux de cobalt, un cyanure insoluble. Ce cyanure se dissout dans un excès de réactif avec formation d'un cyanure double soluble, précipitable par l'action des acides; mais en présence du chlore (*eau de chlore*) ou mieux de l'*hypochlorite de soude*, il se forme avec le cobalt un cobalticyanure $K^3Co^2Cy^6$ dont la solution n'est plus précipitée par les acides, contrairement à ce qui a lieu avec le nickel pour lequel la reprécipitation se fait lentement (il faut quelquefois attendre une heure pour qu'elle se produise). Cette réaction est fort utile pour distinguer le nickel en présence du cobalt. Elle est très sensible et permet de trouver des traces de nickel dans les sels de cobalt du commerce.

52. *Cobalt.* — Le *sulfhydrate d'ammoniaque* donne un précipité noir de sulfure insoluble dans un excès. (*Voir* la remarque faite dans le paragraphe précédent sur l'insolubilité de ce sulfure dans l'acide chlorhydrique et la précipitation possible par l'hydrogène sulfuré dans

une liqueur dont l'acidité est due à un acide organique). — La *potasse* donne un précipité bleu insoluble dans un excès. — Le précipité produit par l'*ammoniaque* se redissout facilement, au contraire, en formant une solution brune. — Les composés du cobalt, même en très petite quantité, donnent avec le *borax* une perle bleue, et ce caractère est important, car il permet de distinguer facilement le cobalt en présence du nickel. On obtient nettement une perle bleue avec une partie de sulfure de cobalt mélangée à quatre à cinq parties de nickel.

53. *Zinc.* — Le *sulfhydrate d'ammoniaque* donne un précipité blanc de sulfure, insoluble dans un excès. Ce sulfure n'est pas attaqué par l'acide acétique; aussi les sels de zinc à acides organiques sont-ils précipitables par l'hydrogène sulfuré, de même que les sels à acides minéraux, après addition d'acétate alcalin, même en présence d'un excès d'acide acétique. — L'*ammoniaque* et la *potasse* donnent un précipité blanc soluble dans un excès de chacun de ces deux réactifs; cette solution est précipitable par l'*hydrogène sulfuré*. — Le *ferrocyanure de potassium* donne un précipité blanc jaunâtre. — L'oxyde et le sulfure de zinc se colorent en jaune par l'action de la chaleur et redeviennent blancs par refroidissement.

54. *Manganèse.* — Le *sulfhydrate d'ammoniaque* donne un précipité de sulfure de couleur chair, insoluble dans un excès. Ce sulfure est soluble dans l'acide acétique. — La *potasse* et l'*ammoniaque* donnent avec les sels de manganèse un précipité blanc d'hydrate de protoxyde insoluble dans un excès : le précipité brunit rapidement au contact de l'air en se transformant en hydrate d'oxyde salin. Le *chlorhydrate d'ammoniaque* empêche la précipitation par l'ammoniaque par suite de la formation de sels doubles. Mais la liqueur ne tarde pas à brunir en laissant déposer de l'oxyde salin. Cette production d'oxyde salin, soit dans la solution ammoniacale, soit par la transformation du précipité de protoxyde est très caractéristique. — Les composés du manganèse chauffés avec un peu de chlorate de potasse et de potasse dans une capsule de porcelaine donnent une masse verte de manganate, soluble dans l'eau avec production d'une liqueur verte qui devient rose quand on l'acidule par un acide étendu, en se transformant en permanganate. Cette réaction est extrêmement sensible.

55. *Calcium.* — Précipité par les *carbonates alcalins.* — La liqueur précipitée par le *sulfate de soude*, filtrée et additionnée d'*acétate de soude*, si elle est acide, précipite en blanc par l'*oxalate d'ammoniaque;* le précipité est insoluble dans l'*acide acétique.* Il est indispensable, pour caractériser les sels de chaux par l'oxalate d'ammoniaque, d'ajouter auparavant un excès d'un sulfate, afin d'éliminer la baryte et la strontiane, si ces bases existaient simultanément, et de n'essayer la réaction que sur la liqueur filtrée contenant la chaux à l'état de sulfate; les sels de baryte et surtout de strontiane donnent, en effet, avec l'oxalate d'ammoniaque, des précipités très difficilement solubles dans l'acide acétique.

56. *Baryum.* — Précipité par les *carbonates alcalins* et le *sulfate de chaux,* par le *bichromate de potasse*, le *chromate de strontiane*, l'*acide hydrofluosilicique;* la formation de ce dernier précipité est facilitée par l'addition d'alcool. — L'*oxalate d'ammoniaque* donne un précipité blanc, soluble dans l'*acide acétique* lorsqu'il est récent, en formant une solution qui laisse bientôt se déposer du bioxalate. — Les sels acidulés par l'acide chlorhydrique colorent la flamme en vert.

57. *Strontium.* — Précipité par les *carbonates alcalins* et par le *sulfate de chaux.* Ce dernier se produit toujours lentement, et au bout d'une ou plusieurs heures seulement si la liqueur est très diluée. La précipitation est activée par l'action de la chaleur. — Pas de précipité par le *bichromate de potasse*, non plus que par l'acide *hydrofluosilicique.* — L'*oxalate d'ammoniaque* donne un précipité à peine soluble dans l'*acide acétique.* — Les sels acidulés par l'acide chlorhydrique colorent la flamme en rouge.

58. *Magnésium.* — Les sels de magnésie donnent, avec les *carbonates alcalins*, un précipité qui se dissout avec formation de sels doubles dans le chlorhydrate d'ammoniaque et autres sels ammoniacaux; aussi la présence de ces derniers empêche-t-elle la précipitation. — La *potasse*, la *baryte* précipitent la magnésie de ses dissolutions, en l'absence des sels ammoniacaux. — L'*ammoniaque* précipite une

partie de la magnésie dans les dissolutions neutres, exemptes de sels ammoniacaux ; l'autre partie reste en dissolution à l'état de sel double formé par le sel ammoniacal, provenant de la précipitation de la première. — Les solutions des sels de magnésie additionnées de *chlorhydrate d'ammoniaque*, d'*ammoniaque* et de *phosphate de soude* donnent un précipité cristallin de phosphate ammoniaco-magnésien ($PO^5AzH^4O.2MgO+12HO$), dont on facilite la formation par l'agitation s'il y a peu de magnésie.

59. *Ammoniaque.* — Les sels ammoniacaux sont tous volatilisables ou décomposables par l'action de la chaleur. — Chauffés dans un tube à essai avec de la potasse, ils laissent dégager de l'ammoniaque, reconnaissable à son odeur et à sa réaction sur un morceau de papier de tournesol imbibé d'eau.

Pour reconnaître les petites quantités d'ammoniaque, on emploie le *réactif de Nessler* que l'on prépare en dissolvant 10 grammes d'iodure de potassium dans 25^{cc} d'eau et ajoutant à chaud de l'iodure rouge de mercure, jusqu'à ce qu'il ne s'en dissolve plus dans l'iodure alcalin. Après le refroidissement, on étend avec 100^{cc} d'eau, on laisse un peu reposer, on filtre, et on ajoute 150^{cc} d'une lessive concentrée de potasse. Si cette addition troublait la liqueur, on la filtrerait de nouveau.

Si l'on verse ce réactif dans une liqueur contenant de l'ammoniaque libre ou combinée, il se forme un précipité jaune, ou seulement une coloration jaune si la liqueur ne contient que des traces d'ammoniaque. Ce précipité est formé par le composé $AzHg^4I.2HO$:

$$4HgI.KI+3KO+AzH^3=AzHg^4I.2HO+7KI+HO.$$

La chaleur favorise la précipitation ; les chlorures alcalins ne la gênent pas ; mais elle est empêchée par le cyanure et le sulfure de potassium.

60. *Potassium.* — Pas de précipité par les réactifs généraux. — Le *bichlorure de platine* donne, dans les liqueurs neutres ou acidulées par l'acide chlorhydrique, un précipité jaune grenu de chlorure double, précipité dont on facilite la formation par l'agitation, et qui, si les liqueurs sont très étendues, ne se produit qu'après concentration suffisante. Ce chlorure double est surtout insoluble dans l'eau alcoolisée.

Mais l'addition d'alcool peut donner lieu à des erreurs et déterminer la cristallisation de sels tels que du sulfate, du phosphate de soude, ou encore du chlorure de sodium ; nous verrons, du reste (p. 74), comment on peut transformer les premiers sels ; quant au chlorure de sodium, il ne sera jamais précipité par l'alcool si l'on a soin d'ajouter un excès de chlorure de platine, qui transformera le chlorure de sodium en chlorure double de platine et de sodium, très soluble dans l'alcool. On ne devra pas oublier que le chlorure de platine donne, avec les sels ammoniacaux, un précipité analogue ; on devra donc, si l'on est en présence de ces derniers, les éliminer complètement par une calcination préalable. — Les solutions de potasse qui ne sont pas trop diluées précipitent par l'addition d'une solution concentrée d'*acide perchlorique*, d'*acide tartrique* ou d'*acide picrique*, avec production de perchlorate, bitartrate ou de picrate. — Les sels acidifiés par l'acide chlorhydrique colorent la flamme en violet, mais la coloration est facilement masquée par suite de la présence d'autres métaux.

61. *Sodium.* — Pas de précipité par les réactifs généraux, ni par le *bichlorure de platine.* — Les sels colorent la flamme en jaune ; mais des traces impondérables de sels de soude suffisent pour produire cette coloration. — Une solution récente (*voir* p. 14) de méta-antimoniate acide de potasse donne un précipité blanc par l'agitation. Mais nous avons vu qu'on ne peut guère compter sur ce réactif, lorsqu'il a été préparé depuis quelque temps. On ne devra, dans tous les cas, le verser que dans une liqueur neutre ou légèrement alcaline, les acides libres pouvant précipiter de l'acide antimonique. Une grande quantité de sels de potasse peut empêcher la réaction ; on devra donc de préférence, si l'on doit rechercher la soude dans une liqueur contenant des acides volatils, éliminer ces derniers par volatilisation, plutôt que de les saturer par la potasse. — En l'absence de la lithine, ce qui est le cas général, nous caractériserons surtout la soude par l'existence d'un résidu fixe après évaporation de la liqueur débarrassée des métaux précédents et des acides fixes, par les méthodes de séparation que nous étudierons plus loin.

62. *Lithium.* — Pas de précipité par les réactifs généraux, ni par le

bichlorure de platine. — Une solution concentrée et alcalinisée par la *potasse*, donne à l'ébullition un précipité par le *phosphate de soude.* — Les sels colorent la flamme en rouge, mais cette coloration peut être masquée par une grande proportion de sels de soude. Il faut avoir recours au spectroscope pour déceler la présence de petites quantités de lithine.

CHAPITRE IX

Détermination du métal d'un sel simple insoluble dans l'eau et soluble dans les acides.

63. *Dissolution.* — On dissoudra le sel, soit à froid, soit à chaud, après destruction, s'il y a lieu, des matières organiques carbonisables, dans l'acide chlorhydrique étendu, ou concentré, ou dans l'acide azotique, ou enfin dans l'eau régale, en suivant les recommandations faites plus haut, c'est-à-dire en observant soigneusement les produits qui pourront être dégagés pendant la dissolution, et qui donneront des indications utiles sur la nature de l'acide, comme nous le verrons plus loin (production d'acides carbonique, sulfureux, cyanhydrique, de soufre), ou sur le degré d'oxydation de l'oxyde (dégagement de chlore).

64. La marche à suivre sera la même que dans le cas d'un sel dissous dans l'eau. On essayera d'abord l'action de l'*acide chlorhydrique*, si l'on ne s'est pas servi de cet acide lui-même pour effectuer la dissolution. Si l'on n'a pas de précipité par l'acide chlorhydrique, on fera passer dans la liqueur de l'*acide sulfhydrique*. Enfin, on essayera l'action de l'*ammoniaque* qui se trouvera en présence du *chlorhydrate d'ammoniaque*, les premières portions du réactif servant à neutraliser l'acide libre. Ici, un plus grand nombre de corps pourront être précipités, ainsi qu'il a été expliqué p. 40, et la marche à suivre devra être modifiée, ainsi qu'il est dit dans le tableau suivant :

65. Détermination du métal d'un sel simple insoluble dans l'eau et soluble dans les acides.

(La recherche du métal se fera exactement comme pour les sels dissous dans l'eau, sauf dans l'étude du précipité qui peut être produit par l'*ammoniaque* en présence du *chlorhydrate d'ammoniaque*, dans le cas où le sel n'est ni un carbonate, ni un sulfure, ni un sulfite, ni un hyposulfite, ni un cyanure, ce qu'on aurait reconnu dans la dissolution, et où l'on peut être en présence des acides phosphorique, borique, oxalique, etc.).

Liqueur non précipitable par HS. — Chasser HS à l'ébullition et ajouter un peu d'*ac. azotique* pour peroxyder le fer, puis dans une p. de la liqueur chaude ajouter AzH³ en excès. Il se forme un *préc. permanent*.	ocreux			Fe (1)
	vert			Cr (2)
	blanc	chauffer une p. de la liq. avec du *sulfate de chaux*. Il se forme un *pr.* immédiat ou lent.	la sol. prim. colore la flamme en vert	Ba
			— — rouge	St
		S'il ne se forme pas de pr. par le sulfate de chaux, *même après un certain temps*, ajouter à une autre p. de la liq. un peu d'*ac. sulfurique*. Il se forme un *pr.* surtout après addition d'*alcool*.		Ca
		Calciner une petite portion du sel prim. avec du *chlorate de potasse* et de la *potasse* caustique dans une petite capsule. Il se forme du *manganate* vert		Mn
		A une p. de la sol. prim. qui a donné des résultats négatifs dans les essais précédents ajouter de l'*ac. tartrique* puis de l'*ammoniaque* en excès	pas de *pr. permanent*	Al
			précipité permanent.	Mg

(1) On distinguera le degré d'oxydation comme précédemment, si la sol. n'a pas été faite avec l'acide azotique.

(2) Le chrome pourra être à l'état d'acide chromique dans le sel prim. et celui-ci aura été réduit par l'ac. sulfhydrique avec mise en liberté de soufre, ou bien il sera à l'état d'oxyde basique. Dans ce dernier cas, AzH³ précipitera la sol. prim. en vert. Dans le premier cas, la sol. prim. sera orangée.

CHAPITRE X

Détermination du métal d'un sel simple insoluble dans l'eau et dans les acides.

66. *Dissolution.* — Ces sels sont en petit nombre, et la détermination en sera facile à la suite d'une désagrégation préalable, permettant de les amener à l'état de dissolution. On les calcinera au rouge dans un creuset de platine ou de porcelaine, suivant les cas (67), avec du carbonate de potasse ou de soude, ou mieux avec un mélange à équivalents égaux de ces deux carbonates alcalins, lequel mélange est plus fusible que chacun des deux pris isolément ; on emploiera un excès de carbonates alcalins, 4 ou 5 parties. Par cette opération, les sulfates terreux et le sulfate de plomb seront transformés en carbonates avec production de sulfates alcalins, de sorte que le résidu laissé par l'eau sera soluble dans les acides. On conçoit, du reste, que ce résidu devra être lavé d'une manière complète, car s'il restait du sulfate alcalin, les sulfates insolubles se reformeraient après l'action de l'acide chlorhydrique. De même dans ce traitement, la silice et les silicates seront transformés en silicates alcalins solubles dans l'eau, l'oxyde étant soluble dans l'eau ou dans les acides. Les chlorure, bromure et iodure d'argent donneront de l'argent métallique et des chlorures, bromures et iodures alcalins. Enfin, les oxydes naturels insolubles dans les acides ou les oxydes artificiels rendus insolubles par calcination (oxyde de chrome (12), d'aluminium (12), d'étain, d'antimoine) deviendront solubles dans les acides, ou passeront à l'état de combinaisons avec les alcalis solubles et dans la solution desquelles on pourra ensuite séparer l'oxyde. On voit que cette méthode est d'une application générale.

Si le corps insoluble dans l'eau et les acides était du charbon ou du

soufre, la nature de ces corps serait facile à reconnaître par combustion sur une lame de platine.

67. Nous allons passer en revue les principaux sels insolubles dans l'eau et dans les acides, sels dont le nombre est très peu considérable, et dont la détermination sera par suite des plus faciles.

Nous écarterons d'abord le *sulfate de chaux* et le *chlorure de plomb* qui sont, le second surtout, assez solubles pour qu'on en puisse déterminer le métal par les méthodes relatives aux sels solubles.

Ces sels sont les suivants : *chlorure, bromure. iodure d'argent, sulfate de plomb, sulfate de baryte* et *de strontiane, silicates, fluorure de calcium.*

On fera un premier essai consistant à humecter le sel insoluble avec du *sulfhydrate d'ammoniaque*. Si le sel noircit, on conclura à la présence du plomb ou de l'argent, et on opérera le traitement par les carbonates alcalins dans un creuset de porcelaine. Dans le cas contraire, on se servira d'un creuset de platine.

68. Les *chlorure, bromure* et *iodure d'argent* fondent quand on les chauffe dans un tube à essai. — Ils noircissent quand on les mouille avec du *sulfhydrate d'ammoniaque*. — Si on les calcine dans un creuset de porcelaine avec un *carbonate alcalin* et qu'on reprenne la masse fondue par l'eau, de l'argent soluble dans l'acide azotique restera comme résidu, et le chlore, le brome, l'iode passeront à l'état de chlorure, bromure, iodure alcalin.

On pourrait aussi, et même plus commodément, lorsque les deux premiers essais indiquent la présence de l'argent, amener les sels à l'état de solution en les abandonnant pendant quelque temps avec du *zinc* et de l'*acide sulfurique* étendu d'eau, qui les décomposeront en acides chlorhydrique, bromhydrique et iodhydrique, et en argent métallique.

69. Le *sulfate de plomb* est infusible. — Il noircit par le *sulfhydrate d'ammoniaque*. — Pulvérisé et bouilli avec une solution de *carbonate de soude*, il est transformé en carbonate de plomb, qui sera séparé par l'eau et dissous après lavage complet dans l'acide

azotique, l'acide sulfurique ayant passé à l'état de sulfate alcalin soluble.

70. Les *sulfates de baryte* et de *strontiane* seront chauffés avec les *carbonates alcalins* dans un creuset de platine, ou même, si l'on a affaire à des sulfates artificiels obtenus par précipitation, seront bouillis avec une solution de *carbonate de soude*, comme dans le cas précédent. Ils seront ainsi transformés en carbonates terreux, que l'on séparera en reprenant la masse par de l'eau ; l'acide sulfurique passera, de même que précédemment, dans la liqueur, combiné aux alcalis ; les carbonates insolubles seront encore dissous dans l'acide azotique après filtration et lavage complet, et les terres caractérisées dans la solution.

71. Les *silicates* seront de même traités par les *carbonates alcalins* dans un creuset de platine. La base sera mise en liberté, et, suivant sa nature, restera en solution dans le produit repris par l'eau (silicate alcalin) ou comme résidu qu'on pourra dissoudre dans les acides, après lavage et filtration, que l'on caractérisera ensuite. La silice passera à l'état de silicate alcalin soluble. Si la base reste en dissolution, il faudra, pour distinguer la potasse et la soude, opérer la fusion avec du carbonate de soude seul dans le premier cas, avec du carbonate de potasse seul dans le second; on ajoutera un excès d'acide chlorhydrique et l'on évaporera à sec de manière à précipiter la silice et à la rendre insoluble. On recherchera la potasse ou la soude dans la liqueur.

72. Enfin le *fluorure de calcium* donnera dans le même traitement un fluorure alcalin soluble et du carbonate de chaux. On reconnaîtra du reste immédiatement ce corps par l'action corrosive qu'exercent sur le verre les vapeurs résultant de son attaque par l'acide sulfurique dans un creuset de platine.

CHAPITRE XI

Recherche des métaux dans un mélange de sels dissous.

73. Nous supposons ici un mélange de sels dissous, sans distinguer si le mélange primitif était soluble dans l'eau, ou insoluble et ramené à l'état de solution par l'action des acides.

Lorsque l'on est en présence de plusieurs sels mélangés, les métaux qu'ils peuvent contenir seront séparés en plusieurs groupes, ainsi qu'il a été dit au chapitre V, au moyen des réactifs généraux. Cette séparation doit être complète ; aussi doit-on employer un excès de réactif, en s'assurant qu'une nouvelle quantité n'a plus d'action sur la liqueur. On doit cependant éviter d'en employer trop, car les solubilités des corps pourraient être changées en présence d'excès trop considérables.

Lorsque l'on a séparé par précipitation un groupe de métaux, on doit achever la séparation d'avec les métaux des autres groupes par un lavage suffisant. Ce lavage sera opéré ainsi qu'il a été dit p. 24. Afin d'éviter une trop grande dilution, on ne réunira pas les eaux de lavage aux liqueurs filtrées destinées aux essais ultérieurs.

On n'oubliera pas de procéder au début aux essais préliminaires dont il a été parlé p. 35 (**23**). — On verra quelle est la réaction de la liqueur sur le tournesol, la neutralité de la liqueur pouvant exclure plusieurs métaux (**28**, p. 41) dans le précipité produit par l'*ammoniaque* en présence du *chlorhydrate d'ammoniaque*, l'alcalinité de la liqueur pouvant aussi donner des indications utiles sur la possibilité de l'existence de certains métaux. — On regardera si l'addition de l'eau dans la liqueur donne lieu à un précipité. — On cherchera enfin s'il y a des matières organiques carbonisables par l'action de la chaleur. Mais il sera bon de ne faire cet essai qu'après la précipitation

par l'hydrogène sulfuré. (*Voir* p. 35.) ; la calcination, s'il y a lieu, sera effectuée, sur la liqueur séparée des métaux précipitables par l'acide sulfhydrique.

On emploiera successivement les réactifs généraux, en se conformant aux prescriptions indiquées plus haut et sur lesquelles nous reviendrons du reste à propos de chaque réactif. Les tableaux suivants se rapportent respectivement aux divers groupes que l'on peut ainsi séparer.

74. Le tableau n° 1 est relatif au groupe des métaux précipitables par l'*acide chlorhydrique*, et ne donne lieu à aucune difficulté. On devra cependant tenir compte des observations faites plus haut (26, p. 37), sur la solubilité du chlorure de plomb dans l'eau, et sur la précipitation possible de certains sels peu solubles dans l'acide chlorhydrique, mais qui se dissolvent après addition d'eau, tels que le chlorure de baryum et le bichlorure de mercure.

Mélanges de sels dissous. — Recherche des métaux.

TABLEAU n° 1 (Pb, Hg au min , Ag)

Regarder la réaction de la liq. prim. sur le tournesol ; si elle est neutre ou alcaline, l'aciduler légèrement avec de l'*acide azotique*, en mettant à part le pr. qui sera analysé séparément. Ajouter une petite quantité de *H Cl* et s'il se produit un préc. continuer à en verser goutte à goutte jusqu'à plus de pr.	*Précipité.* — Le laver à l'eau froide, puis le traiter sur le filtre par l'*eau bouillante.*	*Solution.* On l'acidule par SO^3 : *pr.* blanc	**Pb**
		Résidu : Le laver plusieurs fois à l'eau bouillante, et ajouter sur le filtre de l'*ammoniaque* faible.	Le pr. noircit **Hg au min.**
			La liqueur filtrée précipite par *H Cl* dilué (1)..... **Ag**
	Solution (voir le tableau n° 2).		

(1) Le chlorure d'argent est soluble dans l'acide chlorhydrique concentré.

Remarque. — Si la liqueur est alcaline ou même neutre, on commence, avant d'ajouter de l'acide chlorhydrique, par l'aciduler avec l'acide azotique ; la neutralisation de la liqueur peut en effet donner naissance à des précipités qu'il faut bien se garder de confondre avec ceux qui peuvent être produits ultérieurement en liqueur acide par l'acide chlorhydrique.

Ces précipités peuvent être constitués par des acides insolubles ou peu solubles, par des oxydes ou des sulfures dissous dans les alcalis ou

dans les sulfures alcalins, des sels métalliques dissous dans l'ammoniaque, les cyanures, les hyposulfites, etc. On les analysera séparément en les dissolvant dans l'eau ou dans les acides, ou, s'ils y sont insolubles, par les méthodes qui seront données plus loin pour les sels insolubles dans l'eau. Ils peuvent aussi être constitués en partie ou en totalité par du soufre, qui sera facilement caractérisé.

75. Le tableau n° 2 comprend les métaux précipitables par *l'hydrogène sulfuré* en liqueur acide et dont les sulfures sont solubles dans le *sulfhydrate d'ammoniaque.*

On doit faire passer l'hydrogène sulfuré jusqu'à saturation dans la liqueur, même si le précipité qui se produit ne paraît être formé que de soufre, cette mise en liberté de soufre correspondant à une réduction qui doit être produite jusqu'au bout, pour les essais ultérieurs.

Nous recommandons instamment aux commençants de se reporter aux observations faites précédemment (**27**, p. 37), sur l'emploi de l'acide sulfhydrique, et que nous rappelons ici :

1° La liqueur dans laquelle on fera passer le gaz devra contenir un excès d'acide minéral, et il ne suffira pas qu'elle soit acide, si l'acidité n'est due qu'à la présence d'un acide organique. Nous avons vu comment on peut, au moyen du violet d'aniline, vérifier qu'elle satisfait à cette condition ;

2° On doit vérifier que l'hydrogène sulfuré ne donne plus de précipité, même à chaud, dans la liqueur filtrée (acide arsénique) ;

3° Cette dernière ne doit pas être précipitée non plus par l'hydrogène sulfuré après avoir été additionnée d'une certaine quantité d'eau ;

4° La coloration des précipités qui peuvent se produire, est souvent différente au début de celle des sulfures définitifs résultant de l'action d'un excès d'hydrogène sulfuré.

Mélanges de sels dissous. — Recherche des métaux.

TABLEAU n° 2 (Au, As, Sb, Sn)

Solution contenant un excès d'acides minéraux et séparée de Pb, Ag, Hg au min. — Traiter par *HS* gazeux.	*Précipité.* (S'il est blanc, voir s'il n'est pas formé que de soufre.) — Le laver avec soin (avec de l'eau chargée de HS, s'il peut y avoir du Cu) — Recueillir le pr. dans une petite capsule et le traiter par un léger excès de *sulfhydrate d'amm.* Chauffer légèrement quelques minutes, en agit.	*Solution.* — Ajouter un petit excès d'*HCl*, et s'il s'est formé un pr. contenant autre chose que du soufre, le laver et ajouter un vol. de *HCl* égal au vol. occupé par le pr. et par le liq. qui le baigne. Chauffer jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus d'ac. sulfhydrique (important).	*Résidu.* — Le laver et le traiter par AzH^3 en grand excès. — (Il peut y avoir un peu de sulfure de cuivre, provenant de sa solubilité dans le sulfhydrate d'ammoniaque) (1).	*Résidu.* Laver et traiter par une goutte d'eau régale; évaporer à sec au bain-marie; redissoudre dans l'eau et chauffer quelques minutes avec un excès d'*ac. oxalique :* il se produit un *pr.* d'or réduit.....	Au (2)
				Solution. Saturer par un léger excès d'*HCl; pr.* jaune de sulfure d'As; le redissoudre dans *HCl*, avec addition d'un peu de $KOClO^3$. Chasser tout le chlore par la chaleur; la liqueur traitée dans un tube par *Zn*, produit un gaz, avec lequel on peut obtenir des *taches métalliques*, solubles dans les *hypochlorites alcalins*, devenant jaunes par la vapeur d'*iode* et pouvant donner de l'*arséniate d'argent.*	As (3)
			Solution. — La traiter par *Zn* dans un tube.	Le gaz qui se dégage donne des *taches métalliques* insolubles dans les *hypochlorites alcalins*, devenant orangées par l'action de la vap. d'*iode.*	Sb (4)
				Il reste après dissolution du Zn, une mat. insoluble; la traiter par *HCl* (de l'antimoine pourra rester comme résidu). La sol. *diluée* précipite en brun par *HS*, et donne avec *HgCl* un préc. blanc, puis gris, s'il n'y a pas excès de réactif.....	Sn

Résidu (Voir le tableau n° 3).

Liqueur (Voir le tableau n° 4).

(1) Voir la note (1), p. 14.

(2) En présence de l'As, le sulfure d'or (à moins qu'il ne soit en excès), est engagé tout entier avec le sulfure d'arsenic, lorsque ces deux sulfures sont dissous simultanément dans le *sulfhydrate d'ammoniaque*, dans une combinaison qui, après avoir été reprécipitée par *HCl*, se dissout totalement dans l'*ammoniaque*, sans laisser de résidu. Une partie de cet or restera dans le résidu que pourra laisser le traitement du sulfure arsénical par *HCl* et $KOClO^3$; le reste sera précipité ultérieurement par l'action du *zinc* sur la solution arsénicale acide. On dissoudra ce résidu et ce pr. dans l'eau régale et on caractérisera l'or comme plus haut.

(3) *As* est à l'état d'*ac. arsénieux* ou *arsénique* (Voir à la recherche des acides).

(4) *Sb* peut être à l'état d'*ac. antimonique* (Voir à la recherche des acides).

Remarques. — 1° Il sera bon, avant de traiter par le sulfhydrate d'ammoniaque la totalité du précipité produit par l'hydrogène sulfuré, d'essayer, sur une portion, s'il n'est pas complètement soluble dans ce

réactif. Dans ce cas, on s'abstiendrait de traiter par le sulfhydrate ce précipité qui ne pourrait contenir les métaux du 3e tableau.

2° Après l'addition d'acide chlorhydrique dilué au précipité régénéré de sa dissolution dans le sulfhydrate, il importe de faire bouillir jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus d'acide sulfhydrique ; car, s'il en restait et si le résidu était mal lavé, il se reformerait du sulfhydrate d'ammoniaque, et ce dernier pourrait redissoudre le sulfure d'or.

3° Dans la recherche de l'étain, après avoir précipité ce métal par le zinc et l'avoir redissous dans l'acide chlorhydrique concentré, on devra diluer avec de l'eau cette solution ; le protosulfure d'étain ne pourrait pas être obtenu, en effet, dans une solution trop acide.

76. Le tableau n° 3 comprend les métaux précipitables par l'*hydrogène sulfuré* en liqueur acide, et dont les sulfures ne sont pas solubles dans le *sulfhydrate d'ammoniaque*.

Mélanges de sels dissous. — Recherche des métaux.

TABLEAU n° 3 (Hg au max., Pt, Bi, Pb, Cu, Cd)

Précipité produit par H_2S, traité par le *sulfhydrate d'ammoniaque* (*Résidu*). — Le laver avec de l'eau (contenant H_2S, s'il peut y avoir du Cu). — L'eau de lavage ne doit plus contenir trace d'HCl (important). — Essorer le filtre, recueillir le pr. et le traiter par *AzO^5 étendu de deux volumes d'eau* et bouillant, sans prolonger l'ébullition qui pourrait donner des sulfates insolubles dans l'acide azotique.

- *Résidu noir*. Le dissoudre dans quelques gouttes d'eau régale, chasser *AzO^5* par évaporation en ajoutant deux fois quelques gouttes d'HCl, et dans une p. de la liqueur contenant encore de l'acide chlorhydrique, verser du *protochlorure d'étain*.
  - il se forme un *pr.* blanc, puis gris. **Hg au max.**
  - indépendamment du pr. qui a pu se former, il se produit une coloration rouge brun foncé ..... **Pt(1)**
- *Solut.* Verser *AzH^3* en excès.
  - *Précipité*. Le dissoudre dans la plus petite quantité possible d'*ac. azotique*.
    - La liqueur précip. par l'eau surtout après addition de *Na Cl* ou AzH^4Cl. **Bi**
    - La liqueur précipite par *SO^3*..... (Pb contenu à cause de la solubilité de son chlorure). **Pb**
  - *Liqueur*.
    - Elle est bleue ; ajouter à une portion un excès d'*acide acétique* et du *ferrocyanure de K* : *pr.* rouge..... **Cu**
    - A une autre portion, ajouter du *cyanure de K* en excès (s'il y a du Cu), puis du *sulfhydrate d'ammon. Pr. jaune*..... **Cd**

(1) Vérifier la présence du platine, en évaporant à sec au bain-marie une p. de la sol. chlorhydrique qu'on aura réservée, reprenant ensuite le résidu par le moins d'eau possible, et ajoutant une goutte d'une sol. concentrée de *chlorhydrate d'ammoniaque*. Il se forme un précipité par l'agitation.

Remarque. — Il importe de laver le précipité jusqu'à ce que l'eau de

lavage ne contienne plus de traces sensibles d'acide chlorhydrique, ce qu'on vérifiera par le nitrate d'argent ; s'il restait de l'acide chlorhydrique, il formerait, en effet, de l'eau régale avec l'acide azotique par lequel on traite le précipité ; les sulfures de mercure et de platine pourraient donc être dissous, et ces métaux passer inaperçus. D'autre part, le mercure dissous serait ensuite précipité par l'ammoniaque, ce qui pourrait causer des erreurs.

77. Nous avons vu (28, p. 40) que le groupe des métaux précipitables par l'*ammoniaque* en présence du *chlorhydrate d'ammoniaque* pouvait, dans un certain nombre de cas très limités, être réduit au fer, au chrome et à l'aluminium, mais qu'il était en général beaucoup plus complexe et pouvait contenir un certain nombre de métaux des groupes suivants. Nous nous placerons d'abord dans la première hypothèse, nous réservant de reprendre le cas général à la fin de la recherche des métaux. Mais on devra se rappeler que le tableau qui suit ne peut servir que très rarement, et qu'il faudra presque toujours avoir recours à celui qui correspond au cas général (tableau n° 4 bis, p. 77).

Ainsi que nous l'avons dit plus haut, nous ne précipiterons le zinc, le manganèse, le nickel et le cobalt par le sulfhydrate d'ammoniaque qu'après avoir séparé le précipité produit par l'ammoniaque en présence du chlorhydrate d'ammoniaque. Ces métaux, en effet, ne seront pas précipités dans ces conditions, ou du moins, s'il se forme un précipité, ce dernier se redissoudra facilement dans un excès d'ammoniaque en donnant une liqueur qui restera limpide en l'absence du manganèse, qui se troublera et brunira au contraire lentement au contact de l'air, en présence de ce métal, par suite de la formation d'hydrate d'oxyde salin ; sans que cette réaction, qu'il sera même utile d'observer comme étant un indice caractéristique de la présence du manganèse, gêne la recherche des métaux précipitables par le sulfhydrate d'ammoniaque, qu'on ajoutera dans la liqueur filtrée, avant que l'oxydation de l'air n'ait pu se produire dans des proportions considérables.

Nous avons expliqué plus haut (28, p. 40) pourquoi l'on devait verser une quantité notable de chlorhydrate d'ammoniaque et pourquoi il était indispensable de peroxyder le fer avant d'ajouter l'ammoniaque.

Mélanges de sels dissous. — Recherche des métaux.

TABLEAU n° 4 (Fe, Cr, Al, en l'absence des acides *phosphorique*, *borique*, *oxalique*, etc. par exemple si la liq. prim. est neutre, ou dans le cas de l'analyse d'un alliage).

Solution non précipitable par HS. — Chasser l'acide sulfhydrique par l'ébullition et ajouter de l'*ac. azotique*, en continuant l'ébullition pour suroxyder le fer; puis dans la liq. chaude ajouter une grande q. de *chlorhydrate d'ammoniaque* et un grand excès d'*ammoniaque* (A froid, AzH^3 dissout un peu le sesquioxyde de chrome en donnant une liqueur rose).	*Précipité* permanent. — Le laver et le dissoudre dans *HCl*; ajouter à la solut. un grand excès de *potasse*, et porter à l'ébullition (pas dans un vase de verre). (A froid, le Cr reste en solution dans la potasse.)	*Préc.* — Le fondre av. un mélange de *potasse* et de *chlorate de potasse* et traiter par l'eau.	*Résidu.* — Le dissoud. dans HCl et chercher le fer par le *ferrocyan. de K*; si on en trouve, essayer la liq. prim.	*Sulfocyanate de K.* couleur rouge.....	Fe au max.
				Ferricyanure de K. pr bleu.....	Fe au min.
				Les deux réactions à la fois.....	Fe au max. et au min.
			Liqueur jaune. Ajouter un excès d'*acide acétique*; pr. jaune avec un *sel de plomb*.....		Cr (1)
			Solution. Neutraliser par un acide et ajouter un léger excès d'AzH^3, *pr.* blanc (vérifier la pureté de la pot. employée au point de vue de l'alumine).....		Al
	Solution. — (Voir le tableau n° 5.)				

(1) Voir la note (3) du tableau pour un seul sel.

Remarque. — La recherche de l'alumine donne lieu souvent à une erreur, car l'alumine que l'on a trouvée peut provenir de la potasse dont on a fait usage. Il ne faut pas oublier, en effet, qu'une solution de potasse, même préparée avec l'alcali pur, contenue depuis quelque temps dans un flacon de verre, renferme souvent de l'alumine qui provient de ce dernier. On devra donc toujours vérifier, à ce point de vue, la solution de potasse employée et, si on y trouve de l'alumine, n'affirmer la présence de ce corps dans le mélange à analyser que si le précipité d'alumine obtenu est notablement plus considérable que celui qui s'est produit dans l'essai du réactif.

78. Le tableau n° 5 se rapporte à la recherche des métaux précipitables par le *sulfhydrate d'ammoniaque* dans la liqueur ammoniacale précédente (*voir* l'observation faite p. 69 au sujet du trouble qui peut se produire dans la liqueur dans le cas d'un mélange contenant du manganèse). Rappelons que le manganèse aurait pu être précipité en partie ou en totalité dans l'essai précédent par l'ammoniaque, dans le cas où l'on se trouve en présence des acides phosphorique, etc.

Mélanges de sels dissous. — Recherche des métaux.

TABLEAU n° 5 (Zn, Mn, Co, Ni)

Solution ne précipitant plus par *HS*, ni par AzH^3 en présence de AzH^4Cl. — Ajouter un excès notable de *sulfhydrate d'ammoniaque* et chauffer. — (Dans le cas du nickel, la liq. filtrée est colorée en brun parce qu'elle dissout un peu de sulfure de Ni, qu'on précipitera ensuite par l'addition d'un léger excès d'*HCl* à la liq. filtrée, qui sera prête pour l'essai suivant. Mettre de côté le pr. ainsi formé.)	*Précipité.* (S'il est blanc il ne peut contenir que Zn et Mn.) — Laver et chasser le préc. dans une capsule. Ajouter de l'*HCl dilué au* 10e; chauffer jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus d'hydrogène sulf.	*Solut.* La traiter par un gr. excès de *pot.* à l'ébullition.	*Solution.* — L'aciduler par un excès d'*ac. acétique*, et la traiter par *HS : pr.* blanc.....	Zn
			Précipité blanc brunissant à l'air; le chauffer dans une petite capsule avec du *chlorate de potasse* et de la *potasse caustique.* Il se forme du *manganate* vert	Mn (1)
		Résidu noir.	Fondre une p. dans une perle de *borax.* On obtient une perle bleue	Co
			La liq. filtrée séparée du pr. donné par le *sulfhydrate d'ammoniaque* était colorée en brun.....	Ni (2)
	Solution (Voir le tableau n° 6).			

(1) Voir la note (4) du tableau pour un sel soluble.

(2) Si l'on n'a pas obtenu de perle bleue indiquant le cobalt, le résidu noir provenant de l'action de HCl au 10e sur le pr. produit par le sulfydrate d'ammoniaque est constitué en totalité ou en majeure partie par du sulfure de Ni, et l'on peut se dispenser d'autres caractères pour affirmer la présence de ce métal. — Dans le cas contraire, on vérifiera la présence du nickel de la manière suivante : Dissoudre ce résidu noir, en même temps que le *pr.* obtenu par la sursaturation de la liq. séparée du pr. produit par le sulfhydrate, dans de l'*HCl* additionné d'un peu d'AzO^5, et évaporer à sec au bain-marie; reprendre par un peu d'eau, précipiter par le *cyanure de potassium*, redissoudre le pr. dans un léger excès, et ajouter un vol. notable d'*hypochlorite de soude*, puis, peu à peu, *HCl étendu* jusqu'à légère acidité. Il se produit lentement un pr. blanc verdâtre, au bout d'un temps d'autant plus considérable que la sol. est moins riche en nickel (51).

Remarques. — 1° On doit employer une quantité de sulfhydrate d'ammoniaque supérieure à celle nécessaire pour la précipitation complète des sulfures, afin de constater la redissolution du sulfure de nickel dans un excès de ce réactif; ou mieux, employer la quantité de sulfhydrate nécessaire à la précipitation et essayer l'action d'un excès de sulfhydrate sur une partie de la liqueur réservée à cet effet, si le précipité est noir et peut contenir du sulfure de nickel.

2° La séparation rigoureuse du nickel et du cobalt pourra être obtenue par la précipitation du cobalt à l'état d'*azotate double de cobalt et de potasse.* (*Précis d'analyse quantitative.* 332.) On aura recours à ce procédé pour rechercher de petites quantités de l'un de ces deux métaux, en présence d'une grande proportion de l'autre.

La coloration que le cobalt donne à la perle de borax peut être masquée par une grande proportion de nickel.

3° On doit faire bouillir, pendant quelques instants, avec la potasse la solution chlorhydrique des sulfures de zinc et de manganèse, afin de détruire les sels ammoniacaux qui pourraient rester après un

lavage incomplet du précipité produit par le sulfhydrate, et qui pourraient dissoudre un peu d'oxyde de manganèse.

79. Le tableau n° 6 donne la marche à suivre pour la séparation des terres (chaux, baryte, strontiane), que l'on précipite par le *carbonate d'ammoniaque* en présence du *chlorhydrate d'ammoniaque*, pour éviter la précipitation de la magnésie.

Rappelons qu'en présence des acides phosphorique, etc., la chaux, la baryte et la strontiane auraient pu être précipitées en partie ou en totalité dans le groupe des métaux précipitables par l'ammoniaque.

Mélanges de sels dissous. — Recherche des métaux.

TABLEAU n° 6 (Ba, St, Ca)

Solution traitée par le *sulfhydrate* et contenant AzH^4Cl. — Y verser du *carbonate d'ammoniaque* et chauffer doucement	*Précip.* — Le séparer du filtre et le dissoudre dans *HCl* étendu en évitant un trop grand excès.	Ajouter à une p. un grand volume d'une sol. de *sulfate de chaux*, et chauffer s'il ne se produit pas de suite un trouble. — *Pr.* immédiat ou lent, suivant qu'il y a *Ba* ou seul *St*. Ajouter s'il s'est formé un pr., un excès d'*acide hydrofluosilicique* à une 2e partie de la liqueur, dans un tube de verre, avec un égal volume d'*alcool*, et chauffer à l'ébullition (1).	Il se forme un *pr.* grenu.....	Ba
			Attendre que la liqueur se soit éclaircie complètement s'il s'est formé un pr., et dans une p. de la liq. éclaircie par le repos, décantée (2), et débarrassée de l'alcool par évaporation, verser un grand volume d'une solution de *sulfate de chaux*; chauffer; la liqueur louchit après quelque temps (vérifier, sur une p. de la solution chlorhydrique des carbonates terreux, la coloration de la flamme) (3).....	St
		Ajouter à l'autre partie un petit excès de SO^3 pour précipiter *Ba* et *St*, chauffer, et verser dans la liqueur filtrée et neutralisée par AzH^3, de l'*oxalate d'ammoniaque*; *pr.* blanc.....		Ca
	Liqueur (Voir le tableau n° 7).			

(1) Quelquefois l'ac. hydrofluosilicique se précipite en une gelée ou en flocons gélatineux, par l'addition d'un sel de *St* ou de *Ca*. Ces flocons se redissolvent à chaud, et la liqueur refroidie reste limpide (ne pas en tenir compte).

(2) Vérifier d'abord sur cette portion qu'une goutte d'*ac. hydrofluosilicique* ne produit pas de précipité.

(3) Si on n'a pas eu de pr. par l'*ac. hydrofluosilicique*, il est inutile de refaire un second essai par le *sulfate de chaux* pour caractériser la strontiane.

Remarques. — 1° Dans ces essais, on ne devra jamais oublier que la précipitation de la strontiane par le *sulfate de chaux* peut être très lente et ne se produire qu'après un temps considérable.

2° Avant d'ajouter du *sulfate de chaux* dans la liqueur séparée du précipité produit par l'acide hydrofluosilicique, on doit chasser l'alcool par évaporation, pour éviter une précipitation du sulfate de chaux par ce dernier.

3° Pour vérifier la présence de la strontiane par la coloration de la flamme, on peut simplement porter dans une flamme Bunsen un fil

de platine trempé dans la solution chlorhydrique des carbonates terreux ; mais la coloration obtenue ainsi est très fugitive, les sels terreux se transformant rapidement en terres et en carbonates qui n'agissent plus sur la flamme. On aura un meilleur résultat en évaporant une partie de cette solution dans une capsule, y ajoutant de l'alcool et enflammant ce dernier.

4° En se conformant aux prescriptions du tableau pour la séparation de la baryte par l'*acide hydrofluosilicique*, c'est-à-dire en laissant la liqueur s'éclaircir par le repos, cette séparation sera complète et on ne sera pas exposé à confondre la baryte avec la strontiane, erreur que l'on commet fréquemment.

L'acide hydrofluosilicique doit être employé en solution relativement récente ; une solution ancienne pourrait donner un précipité en absence de la baryte.

On devra donc essayer si le réactif n'est pas troublé en présence de l'alcool et à chaud, par une solution de sels de strontiane et de chaux exempts de baryte. Généralement, on obtient ainsi un résultat absolument négatif même avec un acide préparé depuis plusieurs mois.

— Si l'on ne disposait pas d'une solution d'acide hydrofluosilicique répondant à cette condition, on pourrait employer la méthode suivante, indiquée par M. Lextreit :

Les carbonates terreux sont dissous dans une petite quantité d'acide chlorhydrique, et la solution est évaporée à sec, au bain-marie, afin de chasser la totalité de l'acide ; le résidu est repris par un petit volume d'eau.

Sur une très petite portion de la dissolution, on recherche la baryte au moyen d'une solution de chromate neutre de strontiane ; la présence de la baryte sera indiquée par un trouble qui se produit nettement.

A une portion du reste de la liqueur, on ajoute un léger excès d'une solution concentrée de *bichromate de potasse*, et cela qu'il y ait eu, ou non, un précipité dans l'essai précédent, puis de l'*ammoniaque* jusqu'à ce que l'odeur en soit manifeste. Toute la baryte, s'il y en a, est ainsi complètement précipitée, en même temps qu'une très grande partie de la strontiane, dont une portion restera cependant en solution, à l'état de chromate de strontiane. On filtre rapidement la liqueur, qui doit être colorée en jaune, si l'on a bien ajouté un excès de bichromate de potasse ; on en prend quelques centimètres cubes, que l'on additionne de leur volume d'une dissolution de *sulfate de chaux*, et l'on chauffe ; s'il y a de la strontiane, elle se précipite à l'état de sulfate, sous la forme d'un louche qui se produit immédiatement en présence du chromate et de l'ammoniaque.

La chaux est recherchée sur le reste de la liqueur, de même qu'il est dit dans le tableau n° 6, après élimination de la baryte et de la strontiane par l'acide sulfurique.

Cette dernière méthode ne donne de bons résultats qu'en présence d'une proportion notable de strontiane. Elle est dans ce cas très rapide.

S'il n'y a que de petites quantités de strontiane, on devra avoir recours à l'acide hydrofluosilicique.

Enfin, la recherche de traces de strontiane ne pourra être faite qu'à l'aide du spectroscope.

80. Le tableau n° 7 est relatif à la recherche des métaux qui n'ont pas été précipités par les réactifs généraux précédents, en présence du chlorhydrate d'ammoniaque, c'est-à-dire le magnésium, le potassium, le lithium, le sodium, l'ammonium.

Rappelons encore que le magnésium aurait pu être précipité en même temps que les métaux précipitables par l'ammoniaque, en présence des acides phosphorique, etc.

Mélanges de sels dissous. — Recherche des métaux.

TABLEAU n° 7 (Mg, K, Li, Na, AzH^3)

Solution traitée par le *carbon. d'amm.* en présence de AzH^4Cl. — Enlever les traces de terres en solution en chauffant avec une goutte de SO^3 étendu, saturant par AzH^3, et versant une goutte d'*oxalate d'ammon.* — S'assurer qu'il reste un résidu fixe.

A une petite portion de la liqueur, ajouter AzH^3 et du *phosphate de soude; pr.* cristallin (se formant lentement et par l'agitation, s'il y a peu de magnésie) **Mg**

On cherche les alcalis fixes dans le reste de la liq.

S'il n'y a pas de magnésie, et si l'on constate que l'*eau de baryte* ajoutée à une petite portion ne donne pas lieu à un pr. (1), on évapore à siccité et l'on calcine au rouge naissant le résidu dans un creuset de pt. jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de vap. de sels ammoniac. (2).

S'il se produit un pr., et après avoir, s'il y a de la magnésie, opéré au préalable une première calcination pour chasser les sels ammoniacaux (3) et repris le résidu par l'eau, on ajoute de l'*eau de baryte* en léger excès, on fait bouillir; on précipite l'excès de baryte, dans la liq. filtrée chaude, par du *carbonate d'ammoniaque;* on filtre, on évapore à siccité après addition d'un peu de AzH^4Cl (4) et on calcine de nouveau au rouge naissant jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de vapeurs de sels ammon.

On dissout le résidu ainsi obtenu dans l'un ou dans l'autre cas dans une goutte d'eau, on verse du *bichlorure de platine* en excès (5) et on ajoute de l'alcool.

On obtient :

un *résidu*, et on a constaté la formation d'un pr..... **K**

une *liqueur.* — Eliminer *Pt* par *HS*. Diviser la liq. en deux parties après s'être assuré qu'il reste un résidu fixe

une portion concentrée, et alcalinisée par de la *soude*, précipite par le *phosphate de soude*, surtout après ébullition..... **Li**

Vérifier la coloration de la flamme en rouge : mais cette coloration peut être masquée par un sel de soude. Il faut avoir recours au *spectroscope*, pour déceler la présence de petites quantités de lithine.)

une autre portion traitée par le *bimeta-antimoniate de KO* donne un pr. grenu (essayer le réactif).. ..... **Na**

(En l'absence de la lithine, ce qui est le cas général, la présence de la soude sera caractérisée simplement par l'existence d'un résidu fixe après l'évaporation de la liqueur séparée de la magnésie et de la potasse.)

Ajouter à une portion du mélange primitif *KO* et chauffer : *gaz alcalin*..... **AzH^3**

(1) Ce pr. indiquerait en effet la présence d'acides, tels que l'ac. sulfurique, formant avec la soude des sels qui pourraient être ensuite précipités par l'alcool en même temps que le sel double de platine et de potassium.

(2) Ne pas chauffer trop fort pour éviter de volatiliser les chlorures alcalins.

(3) Ces sels ammoniacaux empêcheraient la précipitation de la magnésie par la baryte.

(4) Pour transformer en chlorures les alcalis pouvant résulter de l'action de la baryte sur les sels alcalins.

(5) La quantité de *chlorure de platine* ajoutée doit être assez grande pour que la liqueur filtrée soit nettement colorée en jaune.

Remarques. — 1° La séparation par l'acide sulfurique et l'oxalate d'ammoniaque des traces de terres qui peuvent rester en dissolution après le traitement par l'ammoniaque serait surtout utile si on n'avait pas fait la précipitation des carbonates terreux à la température ordinaire ; mais, même à chaud, une petite quantité de ces derniers pourrait rester en dissolution, grâce à la présence des sels ammoniacaux, et donner avec le phosphate de soude un léger précipité qui ferait croire à l'existence de petites quantités de magnésie.

2° On doit ajouter une quantité de chlorure de platine suffisante non seulement pour précipiter toute la potasse, mais encore pour transformer le chlorure de sodium en chlorure double de platine et de sodium soluble dans l'alcool; c'est-à-dire, ajouter un excès de chlorure de platine de manière à obtenir une liqueur filtrée nettement colorée en jaune ; sans cette précaution, le chlorure de sodium serait précipité par l'alcool, en même temps que le chlorure double de platine et de potassium, et on pourrait ne pas retrouver la soude dans la liqueur filtrée; on risquerait aussi de prendre un précipité de chlorure de sodium pour un précipité de chlorure double de platine et de potassium. Si la quantité de chlorure de platine était insuffisante et si du chlorure de sodium s'était précipité dans la liqueur alcoolique, on constaterait qu'il se redissoudrait par l'addition d'une nouvelle quantité de réactif.

3° Nous avons vu (p. 14) que le bi-méta-antimoniate de soude ne devait être employé qu'avec les plus grandes réserves. On s'abstiendra donc d'user de ce réactif, en l'absence de la lithine, c'est-à-dire, dans presque tous les cas.

81. Le tableau n° 4 *bis* que nous donnons en dernier lieu indique la marche à suivre dans la recherche des métaux précipitables par l'ammoniaque, quand on peut se trouver en présence des acides tels que l'acide phosphorique, borique, oxalique, etc. (1), c'est-à-dire dans le

---

(1) On peut constater par des essais préliminaires la présence de ces acides, ainsi qu'il est dit plus loin (p. 104, 112, 5e remarque). Si ces essais donnent des résultats négatifs, on pourra, à la rigueur, faire usage du tableau n° 4. Cependant nous conseillerons, dans le cas général, c'est-à-dire dans le cas d'une liqueur primitive acide et qui ne provient pas

cas général. Nous avons vu (p. 41) que le zinc, le nickel et le cobalt, même en présence de ces acides, ne sont pas précipités, ou du moins forment un précipité qui se redissout dans un excès d'ammoniaque en présence du chlorhydrate d'ammoniaque; il reste donc à rechercher dans le précipité ammoniacal, outre les trois sesquioxydes de fer, de chrome, d'aluminium, précipitables dans tous les cas par l'ammoniaque, la chaux, la baryte, la strontiane, ainsi que le manganèse et la magnésie, ces métaux pouvant être partiellement ou en totalité entraînés à l'état de sels insolubles.

Nous rappellerons l'observation faite plus haut (77, p. 69) relativement à la présence du manganèse dans la liqueur filtrée.

---

de la dissolution d'un alliage, d'appliquer toujours le tableau n° 4 bis. de ne pas rechercher les acides phosphorique, oxalique, etc., par des essais préliminaires. mais seulement de garder une portion du précipité produit par l'ammoniaque, afin d'y chercher ces derniers si on ne les a pas caractérisés dans la suite, dans la recherche générale des acides.

Mélanges de sels dissous. — Recherche des métaux.

TABLEAU n° 4 *bis* (Ba, St, Ca, Fe, Al, Cr, Mn, Mg, en présence des acides phosphorique, borique, oxalique, etc.)

- *Solution* non précipitable par *HS*. Chasser *HS* par l'ébullition et ajouter un peu d'*ac. azotique* en continuant l'ébullition pour suroxyder le fer; puis dans la liq. chaude aj. une grande quant. de *chlorhydr. d'amm.* et un grand excès d'*ammoniaque* sans prolonger l'ébullition.
  - *Précipité permanent* — Le laver avec soin et le dissoud. dans la plus petite quant. possible de *HCl*. — Voir si SO^3 précip. une p. de cette solution et dans ce cas en ajouter à la totalité en évitant un trop grand excès.
    - *Précipité*. Le laver et le faire bouillir quelques minutes avec une sol. de *carbonate de potasse;* laver avec soin les carbonates résultants, les dissoudre dans un peu de *HCl* et rechercher les terres dans la sol. comme au n° 6 ..... Ba St Ca
    - *Liqueur*. Ajouter, si l'on n'a pas déjà caractérisé la chaux dans le pr. précédent, 3 *vol. d'alcool* à un p. S'il se forme un pr., le filtrer, laver à l'alcool, dissoudre dans l'eau, et rechercher la chaux par l'*oxalate d'ammoniaque* (1) ..... Ca
    - Chasser ensuite l'alcool de la liq. par l'ébullition et réunir au reste de la liqueur.
    - Chercher le fer sur une petite portion avec du *sulfocyanate de K.* et s'il y a lieu, chercher le degré d'oxydation sur la liq. prim. Fe
    - Ajouter au reste assez de *perchlorure de fer* (pour sép. PO^5) pour qu'une goutte additionnée d'une goutte d'AzH^3 donne un précip. nettement jaune, et dans la liqueur, qui doit être froide, ajouter un excès de *carbonate de baryte précipité*. Abandonner à froid en agitant fréquemment, jusqu'à ce que le liq. dans lequel se trouve le pr. soit incolore. Séparer par filtration le pr. de la dissolution en ajoutant de l'eau, s'il est nécessaire.
      - *Précipité*. Le laver et le faire bouillir avec de la *potasse* et filtrer.
        - *Liqueur*. Chauffer avec un excès de AzH^4Cl. Pr. blanc ..... Al
        - *Résidu*. Le chauffer avec de la *potasse* et du *chlorate de KO* dans un creuset de porcelaine et traiter par l'eau; on obtient une liq. jaune (2) qui, neutralisée par l'*ac. acétique*, préc. en jaune par les *sels de plomb*. Cr
      - *Solution*. Ajouter AzH^4Cl + AzH^3 et du *sulfhydrate d'ammoniaque*.
        - *Précipité* couleur chair, qui, chauffé avec du *chlorate de KO* et de la *potasse*, donne du *manganate* vert ..... Mn
        - *Solution*. Précipiter Ba avec un léger excès de SO^3 étendu. Saturer avec AzH^3, et préc. Ca, s'il y a lieu, par de l'*oxalate d'amm.* Ajouter du *phosph. de soude*. Pr. bl. Mg
  - *Solution* (Voir le tableau n° 5).

(1) La précipitation de la chaux par l'addition d'alcool peut être au besoin faite sur la totalité de la liqueur.
(2) Qui peut aussi être colorée en vert par du manganate, si le précipité a été mal lavé.

Remarques. 1° Lorsqu'on précipite les terres par l'acide sulfurique, on doit éviter d'employer un trop grand excès de ce dernier pour ne pas être obligé d'ajouter dans la suite de trop grandes quantités de carbonate de baryte et de former ainsi une proportion de sulfate de baryte qui pourrait être gênante.

2° Lorsqu'on évapore l'alcool ajouté pour précipiter le sulfate de chaux, il peut à un certain moment se produire une vive réaction due

à la présence de l'acide azotique, avec formation d'éther nitreux ; on l'arrêtera en y ajoutant de l'eau et évaporant.

3° Le carbonate de baryte précipite à froid les dissolutions des sels d'alumine et de chrome sans réagir sur celles des sels de manganèse et de magnésie ; ce réactif doit être ajouté par petites portions successives jusqu'à ce qu'il ne se produise plus d'effervescence dans la liqueur ; puis le tout doit être abandonné pendant une demi-heure en ayant soin d'agiter fréquemment. La séparation de l'alumine et du chrome d'une part, du manganèse et de la magnésie de l'autre, se fait ainsi très nettement.

4° Quand on vérifie la présence du manganèse par la formation du manganate, comme il est dit au tableau précédent, le sulfure de manganèse chauffé avec le chlorate de potasse peut donner lieu à une explosion ; aussi doit-on faire cet essai sur une petite portion.

5° On devra mettre en réserve une partie du précipité produit par l'ammoniaque, pour y rechercher directement les acides qui peuvent être précipités en même temps que les oxydes métalliques. (*Voir* p. 104, **112**, 5e Remarque.)

CHAPITRE XII

Recherche des métaux dans un mélange de sels insolubles dans l'eau et dans les acides.

82. Un essai préliminaire, consistant à humecter une partie de l'échantillon à analyser avec le sulfhydrate d'ammoniaque indiquera la présence du plomb ou de l'argent qui seront transformés en sulfures noirs.

Nous avons vu (chap. X, p. 61), comment la calcination avec les carbonates alcalins dans un creuset de porcelaine, si le mélange contient du plomb ou de l'argent, ou de platine, s'il n'en renferme pas, transformera les sels insolubles de telle sorte que les métaux pourront être amenés à l'état de dissolution : les sulfates de plomb, les sulfates terreux et le fluorure de calcium donnant des carbonates solubles dans les acides après lavage ; l'oxyde des silicates, soluble dans l'eau ou dans les acides, étant mis en liberté ; les chlorure, bromure et iodure d'argent donnant un résidu d'argent métallique, soluble dans l'acide azotique ; les oxydes insolubles dans les acides transformés en produits solubles dans l'eau ou dans les acides.

On appliquera donc aux métaux ainsi amenés à l'état de solution les méthodes précédentes.

CHAPITRE XIII

Détermination des acides.

83. Dans la recherche des métaux, nous avons pu, en général, nous servir de méthodes dichotomiques, nous permettant de séparer les métaux après un certain nombre de subdivisions successives. Nous opérerons ainsi pour un certain nombre d'acides, mais nous déterminerons les autres directement par des essais préliminaires, contrairement à ce que l'on fait d'ordinaire. Cette manière de faire nous paraît offrir plusieurs avantages : quelques-uns des précipités que les acides donnent avec les réactifs généraux sont plus ou moins solubles dans l'eau, et cette solubilité peut déterminer des erreurs ; d'autres fois, le précipité est altérable et s'oxyde pendant la filtration et le lavage ; c'est ce qui peut avoir lieu avec le sulfite de baryte. Nous avons cherché à éviter ces inconvénients en déterminant directement certains acides qui peuvent être déplacés à froid ou à chaud par l'acide sulfurique, et qui seront ainsi, du reste, plus facilement séparés. Nous trouverons dans le groupe de ces acides l'acide cyanhydrique ; bien que cet acide forme avec un réactif général que nous emploierons plus loin, l'azotate d'argent, un précipité nettement insoluble, nous le classerons dans ce groupe d'acides, parce que nous aurons l'occasion de le caractériser, en même temps que ces derniers.

Cette recherche de ce premier groupe d'acides se fera facilement en traitant la liqueur primitive par l'acide sulfurique dans un petit ballon muni d'un tube recourbé. On verra d'abord s'il se dégage un gaz que l'on pourra recueillir dans l'eau de chaux, ou dans une solution d'un sel de plomb ; puis on cherchera les acides volatils en distillant le liquide dans le même appareil, et en condensant les vapeurs dans un

tube à essai contenant quelques gouttes d'eau et plongeant dans un verre d'eau froide (fig. 8).

Nous séparerons ensuite les autres acides au moyen de trois réactifs : l'acide sulfhydrique, l'azotate de baryte, l'azotate d'argent ; mais auparavant, nous transformerons les sels métalliques en sels alcalins par l'addition à la liqueur primitive de carbonate de potasse ou de soude, qui précipiteront les oxydes métalliques. Cette opération a pour but d'éliminer ces derniers, dont les réactions pourraient masquer celles des acides que nous aurons à rechercher. Elle nous permettra, en outre, ainsi que nous le verrons plus loin (96 et 97, p. 89 et 90), de voir si certains métaux (étain, antimoine, chrome, manganèse), que l'on aura déjà pu trouver dans la recherche des bases, existent dans la liqueur primitive à l'état d'oxydes basiques, ou à l'état d'acides, ou enfin sous ces deux états.

Fig. 8.
Recherche des acides volatils.

Le nombre des acides étant presque indéfini, nous avons dû nous borner aux principaux.

CHAPITRE XIV

Détermination de l'acide d'un sel simple soluble dans l'eau.

84. Le tableau suivant indique la marche à suivre pour la détermination de l'acide d'un sel simple soluble dans l'eau. On pourrait peut-être, quand on n'a à rechercher qu'un seul acide dans un sel soluble, avoir recours à une méthode plus rapide ; mais la marche que nous donnons est semblable à celle qui nous servira ultérieurement pour les mélanges de sels ; aussi n'aurons-nous que peu de modifications à y apporter, et ce premier exercice pourra servir de préparation à la recherche des acides dans le cas général (*voir* **33**, p. 43) : on trouvera, dans le chapitre XV, le détail des réactions qui nous serviront à caractériser les divers acides.

Détermination de l'acide d'un sel dissous dans l'eau.

- A une p. de la liqueur ajouter à froid un lég. excès d'*acide sulfur.* étendu (1).
  - Il se dégage un gaz troublant l'*eau de chaux* ..... **Carbonate**
  - Il se dégage de l'acide sulfhydrique (odeur, sel de plomb) ..... **Sulfure**
  - Il se dégage des vapeurs nitreuses ..... **Azotite**
  - Il se précipite du S (une p. du pr. lavé et chauffé avec de l'*azotate de K* donne du sulfate reconnaissable par un *sel de Ba*) et SO^2 est mis en liberté ..... **Hyposulfite**
  - Distill. la liq. goutte (2).
    - La liq. distillée a une odeur de SO^2; elle décolore l'*iodure de K ioduré* en donnant SO^3, et les acides ne précipitent pas de S dans la liq. prim. **Sulfite**
    - La liq. distillée a l'odeur de l'essence d'amandes amères; avec de la *potasse*, puis du *sulfate ferreux* et du *perchlorure de fer* puis *HCl*, on a du *bleu de Prusse*.
      - La liq. prim. ne précipite en bleu ni les *sels de proto*, ni ceux de *peroxyde de fer* ..... **Cyanure simple**
      - Elle précipite en bleu les *sels de per. de fer* — — — *prot.* — **Ferrocyanure**
      - Dans le cas du *cyanure de Hg*, traiter par *SH* pour mettre en liberté l'ac. cyanhydrique, comme plus haut ..... **Ferricyanure** / **Cyanure de mercure**
  - Distill. la plus grande p. du liquide.
    - Neutraliser à chaud par le *carbonate de baryte* précipité; filtrer; ajouter une goutte de *perchlorure de fer* neutre, étendu, à une p. Coloration rouge foncé. A chaud, pr. ocreux, et si le perchlorure n'est pas en excès, la liqueur se décolore.
      - Faire bouillir une autre p. avec du *nitrate d'Ag*. Pr. noir d'Ag réduit. — Evaporer à sec une autre p. et chauffer avec SO^3 et *alcool* : dégagement d'*éther formique* (odeur de rhum) .. **Formiate**
      - On obtient dans l'essai précédent avec SO^3 et l'*alcool* un dégagement d'*éther acétique* (odeur) ..... **Acétate**
  - Au résidu, ajouter de la *tournure de Cu* et SO^3 *concentré*, s'il est nécessaire, Il se dégage des vapeurs nitreuses ..... **Azotate**

- Vérifier sur une petite p. si la liq. prim précipite par le *carbonate de soude*, et dans ce cas, en verser dans le reste de la liq jusqu'à plus de pr.: filtrer, aciduler légèrement la liq. filtrée par AzO^5 et faire bouillir pour chasser CO^2.
  - *Précipité.* On l'analyse d'après la méthode indiq. pour les métaux.
    - Si on trouve *Sn*, *Sb*, *As*, on a ..... **Stannate** / **Antimoniate** / **Arsénite**
    - Le pr. de *sulfure d'As* ne se forme à froid que très lentement. On le termine à chaud ..... **Arséniate**
  - *Liq.* non précipitable par *HS*. Chasser HS par l'ébullition.
    - On ajoute AzH^3 à une petite p. à chaud (3).
      - *pr.* verdâtre ..... **Chromate**
      - *liqueur.* — Ajouter du *sulfhydrate d'amm.*
        - pr. couleur chair ..... **Manganate ou Permanganate**
    - Ajouter au reste de l'*eau de baryte* saturée en excès
      - *Précipité* — Le traiter par *HCl* faible en *léger* excès à l'ébullition (4).
        - *Résidu.*
          - complètement insoluble dans *HCl* ..... **Sulfate**
          - gélatineux et soluble partiellement dans *HCl* concentré ..... **Silicate**
        - *Liqueur.*
          - Evaporer à sec une p. et traiter le résidu :
            - par SO^3 + *alcool*; flamme verte. **Borate**
            - par SO^3 dans une capsule de Pt; vapeur corrodant le verre ..... **Fluorure**
          - Neutraliser une p. par *BaO*; ajouter un excès d'*ac. acétique* et verser une s. d'un sel de chaux
            - *précipité* ..... **Oxalate**
            - *Liqueur.* Y rechercher l'acide phosphorique par le molybdate d'amm ..... **Phosphate**
          - Si le pr. barytique noircit par la calcination, rechercher les ac. tartrique et citrique dans sa dissolution chlorhydrique additionnée de *violet d'aniline*, dans laquelle on verse goutte à goutte BaO jusqu'à ce que la coloration verte due à HCl ait disparu, tout en laissant la réact. acide au tournes.
            - La liq. concentrée et additionnée d'une sol. saturée de *chlorure de potassium* donne un pr. de *crème de tartre* par l'agitat., surtout après addit. d'alcool. **Tartrate**
            - On verse une goutte de la liqueur dans un grand excès d'*eau de chaux*; on obtient à chaud un précipité qui disparaît ou du moins s'éclaircit par refroidissement ..... **Citrate**
      - *Liqueur.* Y ajouter un excès d'*ac. azotique*, puis d'*azotate d'argent*.
        - *Précipité* (5)
          - *blanc.* Une goutte d'*eau de Cl*, agitée avec la liq. prim., ne met pas de Br en liberté et ne colore pas le CS^2 ..... **Chlorure**
          - *jaune.* Une goutte d'*eau de Cl* colore le CS^2 en brun ..... **Bromure** / violet ..... **Iodure**
        - *Liqueur.* La liq. prim. évap. et calc. donne une sol. qui, addit. d'ac. azot. pr. en blanc par le *nitr. d'arg.* **Chlorate** (6)

(1) Il peut se précipiter de l'*ac. borique*, de l'*ac. silicique* qu'on peut isoler pour les caractériser.
(2) Dans le cas des sels alcalins ou terreux, la recherche des *ac. sulfureux*, *formique et acétique* peut être faite sur la sol. prim.
(3) Voir la remarque 2, p. 103.
(4) Si on avait déjà un *sulfite* ou un *hyposulfite*, les acides de ces sels pourraient précipiter les sels de Ba.
(5) Si on avait déjà trouvé un *sulfure*, un *cyanure*, un *ferro* ou *ferricyanure*, les acides de ces sels précipiteraient le nitrate d'argent.
(6) Ou perchlorate, si la liq. prim. n'est pas colorée en jaune par SO^3 *concentré*.

Remarques. — 1° Le borate de baryte étant assez soluble dans l'eau, la précipitation de l'acide borique peut ne pas se produire dans une liqueur diluée. On devra donc, si l'on n'a pas trouvé un autre acide que l'acide borique, rechercher ce dernier par la coloration de la flamme de l'alcool, après addition d'acide sulfurique sur le résidu de l'évaporation de la liqueur traitée par le carbonate de soude et l'hydrogène sulfuré, et débarrassée de l'acide chlorhydrique par l'évaporation en présence de l'acide sulfurique.

2° En présence des acides organiques (acides tartrique, citrique, etc.) certains métaux, tels que l'antimoine, le fer, le chrome, l'aluminium, ne sont pas précipités ou sont précipités incomplètement par les carbonates alcalins. On ne devra donc pas s'étonner de retrouver ces métaux dans la liqueur traitée par le carbonate de soude. Quelques-uns, tels que l'antimoine et le fer, seront précipités, à l'état de sulfures, soit par l'hydrogène sulfuré, soit par le sulfhydrate d'ammoniaque. — Dans le cas actuel d'un sel isolé, et en présence des acides tartrique ou citrique, ces métaux ne pourront exister qu'à l'état d'oxydes basiques et non à l'état d'acides.

CHAPITRE XV

Caractères des principaux acides.

Nous allons passer en revue les caractères des acides qui figurent dans le tableau précédent, en y joignant, ainsi que nous l'avons fait pour les métaux, quelques autres réactions qui pourront servir de vérifications, ou auxquelles nous aurons recours dans le cas des mélanges de sels. Nous suivrons, du reste, l'ordre suivant lequel ces acides sont rangés dans ce tableau.

85. *Carbonates.* — Traités par un *acide*, ils dégagent du gaz carbonique qui trouble l'*eau de chaux* avec production de carbonate de chaux ; ce dernier peut se redissoudre dans un excès d'acide carbonique. — Les *sels de magnésie* ne sont pas précipités par les bicarbonates alcalins, ce qui permet de distinguer ces derniers des carbonates neutres.

86. *Sulfures.* — Traités par un *acide*, ils dégagent de l'hydrogène sulfuré, reconnaissable à son odeur et à son action sur les *sels de plomb* qu'il noircit avec production de sulfure.

87. *Azotites.* — Traités par l'*acide sulfurique*, ils laissent dégager des vapeurs nitreuses.

88. *Sulfites.* — L'*acide sulfurique* met en liberté, dans les solutions des sulfites, de l'acide sulfureux reconnaissable à son odeur, et qui reste dissous. Si l'on distille quelques gouttes de la liqueur, la portion

distillée exhalera l'odeur de l'acide sulfureux et décolorera l'*iodure de potassium ioduré* avec production d'acide sulfurique que l'on pourra caractériser par du *chlorure de baryum;* il se formera un précipité de sulfate de baryte insoluble dans l'acide chlorhydrique. — L'action du *chlorure de baryum* sur les sulfites alcalins est digne de remarque, et nous aurons l'occasion de l'appliquer dans l'analyse des mélanges de sels. Le sulfite neutre de potasse $S^2O^6K^2$ a une réaction alcaline sur le papier de tournesol; traité par le chlorure de baryum, il donne du sulfite neutre de baryte insoluble, qui se précipite, et du chlorure de baryum :

$$S^2O^6K^2+2BaCl=S^2O^6Ba^2+2KCl,$$

de sorte que la liqueur devient neutre au tournesol. Si l'on traite, au contraire, par le chlorure de baryum du bisulfite de potasse S^2O^6KH, il se formera le même sulfite neutre qui se précipitera, du chlorure de potassium, et la moitié de l'acide sulfureux sera mise en liberté :

$$2S^2O^6KH+2BaCl=2KCl+S^2O^6Ba^2+S^2O^6H^2,$$

de sorte que la liqueur, ramenée d'abord à être à peine acide au tournesol par l'addition d'une quantité convenable de potasse, devient nettement acide et a une odeur marquée d'acide sulfureux. Ce dernier, du reste, pourra être entraîné par la distillation de quelques gouttes de liquide et caractérisé comme plus haut. Cette réaction permet donc de mettre en liberté une partie de l'acide sulfureux d'un sulfite, à l'aide d'un corps neutre, le chlorure de baryum, et peut être appliquée à la détermination des sulfites en présence des hyposulfites qui sont décomposés par les acides, avec production d'acide sulfureux et de soufre.

89. *Hyposulfites.* — Les *acides* mettent en liberté du soufre, et il se produit de l'acide sulfureux. Le précipité de soufre, lavé et chauffé avec de l'azotate de potasse donne du sulfate reconnaissable par un sel de baryte. — Lorsque les hyposulfites sont en présence des sulfites, on peut acidifier légèrement la liqueur, sans qu'il se produise un dépôt de soufre, du moins dans les premiers moments; en effet, si la réaction de la liqueur sur le tournesol est faiblement acide, l'acidité sera due à l'acide sulfureux et celui-ci ne précipite pas de soufre, du moins au début, avec les hyposulfites. — Les hyposulfites décolorent les *solutions d'iode* en se transformant en tétrathionates qui ne précipitent pas les sels de baryte.

90. *Cyanures.* — Les *acides* mettent en liberté de l'acide cyanhydrique d'une odeur caractéristique. — Si on distille la liqueur, l'acide cyanhydrique pourra être retrouvé dans les premières gouttes condensées et caractérisé par la formation du *bleu de Prusse.* — Voici comment on peut produire cette réaction qui permet de caractériser l'acide cyanhydrique libre ou combiné à l'état de cyanure alcalin : on ajoute à la liqueur quelques gouttes de *sulfate de protoxyde de fer* et de *perchlorure de fer*, puis un excès de *potasse;* on ajoute ensuite un excès d'*acide chlorhydrique* qui dissout les oxydes de fer précipités en excès ; il se produit un précipité bleu, ou une coloration bleue ou verte si la proportion d'acide cyanhydrique est peu considérable. — L'acide cyanhydrique et les cyanures alcalins donnent, avec le nitrate d'argent, un précipité blanc, insoluble dans l'acide azotique étendu, et qui se décompose par la calcination, en laissant un résidu d'argent métallique.

91. Les *ferro* et *ferricyanures* sont décomposés à chaud par les *acides concentrés*, en donnant comme les cyanures alcalins de l'acide cyanhydrique qui pourra être caractérisé comme précédemment. — Les ferrocyanures donnent en outre avec les *sels de peroxyde de fer* un précipité de bleu de Prusse. — Les ferricyanures ne donnent pas avec ces sels de précipité bleu, mais seulement une coloration brune. — Avec les *sels de protoxyde*, ces derniers donnent un précipité bleu semblable au bleu de Prusse, tandis que les ferrocyanures donnent un précipité blanc bleuâtre, bleuissant rapidement au contact de l'air.

92. Enfin, le *cyanure de mercure* n'abandonne pas son acide cyanhydrique sous l'action des acides. Pour l'isoler, il faut avoir recours à l'acide sulfhydrique qui donne un précipité de sulfure de mercure en mettant en liberté l'acide cyanhydrique, que l'on pourra caractériser comme plus haut.

93. *Formiates.* — Les formiates étant traités par un *acide minéral*, l'acide formique sera mis en liberté et sera entraîné par la distillation. — Les solutions des formiates alcalins, ou de l'acide formique neutralisé par un alcali ou par les carbonates terreux; étant additionnées d'une goutte de *perchlorure de fer*, sont colorées en rouge foncé, et la

liqueur portée à l'ébullition se trouble en produisant un précipité ocreux de sel basique; si le perchlorure de fer n'est pas en excès, la liqueur se décolore complètement. — L'acide formique neutralisé par un alcali, ou les solutions d'un formiate alcalin, réduisent à l'ébullition le *nitrate d'argent* avec production d'un précipité noir d'argent. Si les solutions ne sont pas trop étendues, il se produit d'abord à froid un précipité blanc de formiate d'argent qui noircit ensuite en se réduisant à chaud. La réduction est empêchée par un excès d'ammoniaque. — La solution d'un formiate étant évaporée à sec au bain-marie, et chauffée avec de l'*acide sulfurique* et de l'*alcool*, il se produit de l'éther formique qui a une odeur de rhum très caractéristique. — L'acide formique est oxydé par l'*acide azotique*, avec production d'acide carbonique, de vapeurs nitreuses et d'oxydes d'azote.

94. *Acétates.* — Même action des *acides* et même réaction avec le *perchlorure de fer.* — Les acétates alcalins se réduisent par l'*azotate d'argent.* — Leurs solutions étant évaporées à sec et chauffées avec de l'*acide sulfurique* et de l'*alcool*, il se produit de l'éther acétique très reconnaissable à son odeur.

95. *Azotates.* — L'acide azotique ou les azotates en solution additionnés d'*acide sulfurique*, et traités par de la *tournure de cuivre*, donnent un dégagement de bioxyde d'azote qui se transforme au contact de l'air en vapeurs rouges d'acide hypoazotique; cette production d'acide hypoazotique se manifeste surtout en faisant la réaction dans un tube à essai, et regardant dans l'intérieur du tube, dans le sens de sa longueur. — La réaction suivante permet de reconnaître des traces d'acide azotique dans une liqueur : on mélange cette dernière avec son volume d'*acide sulfurique concentré*, et, sur le mélange refroidi, on fait couler, en versant doucement sur les parois du verre et en ayant soin de ne pas mélanger les deux couches, une solution saturée de *sulfate de protoxyde de fer;* il se produit sur la couche de séparation une coloration pourpre, qui devient ensuite brune ou rougeâtre. — Nous indiquerons enfin une réaction encore plus sensible de l'acide azotique fondée sur sa transformation en *picrate*

d'ammoniaque : on emploie comme réactif une solution de phénol pur dans l'acide sulfurique pur monohydraté dans la proportion :

Phénol.....	3	grammes.
Acide sulfurique.....	37	—

On évapore à sec au bain-marie la solution pouvant contenir un azotate; si l'acide azotique peut être à l'état libre, on a soin d'ajouter au préalable de l'ammoniaque en excès; on laisse refroidir et on ajoute au résidu deux ou trois gouttes du réactif sulfo-phénique, en ayant soin de le promener avec un agitateur sur toute la paroi de la capsule; on ajoute quelques gouttes d'eau distillée, puis un excès d'ammoniaque; on obtient ainsi une solution de picrate d'ammoniaque, d'une coloration qui est encore très nette avec des quantités d'acide azotique correspondant à quelques centièmes de milligramme. On peut ainsi caractériser et même doser (colorimétriquement) les azotates en dissolution dans l'eau ordinaire. Mais ce procédé est d'une sensibilité trop grande pour pouvoir être appliqué en général à la recherche de l'acide azotique dans l'analyse des sels.

96. *Stannates, antimoniates, arsénites, arséniates.* — Ces acides sont précipités par l'*hydrogène sulfuré* dans les solutions acides. On aura donc trouvé, dans la recherche des métaux, de l'étain, de l'antimoine, de l'arsenic. On verra si l'étain et l'antimoine sont à l'état d'acides, par la transformation en sel alcalin. Ces métaux, en effet, seraient précipités par le carbonate de soude, s'ils étaient contenus dans la liqueur primitive à l'état d'oxydes basiques, et la liqueur filtrée ne précipiterait pas par l'hydrogène sulfuré. Si, au contraire, ils étaient contenus à l'état d'acides, ils passeraient tout entiers dans la liqueur séparée du précipité qui peut être produit par le carbonate de soude. Enfin, s'ils existaient à la fois sous ces deux états, on les trouverait en même temps dans la liqueur et dans le précipité. (*Voir* les caractères des métaux : **41, 42, 43,** p. 48 et 49.)

Le précipité produit par l'acide arsénique ne se produit que très lentement, surtout à froid, et ce caractère le distingue de l'acide arsénieux. — On peut encore caractériser ces deux acides par la réaction de l'*azotate d'argent* qui, avec une solution neutralisée, donne un précipité rouge brique pour le premier (*voir* **42,** p. 49), jaune pour le second. En

outre, l'acide arsénique est précipité en jaune, surtout à chaud, par le *molybdate d'ammoniaque*, de même que l'acide phosphorique (*voir* **103**, p. 93). Mais la liqueur qui surnage le précipité est colorée en jaune, contrairement à ce qui a lieu pour l'acide phosphorique.

97. *Chromates, manganates* et *permanganates.* — Les premiers se reconnaissent par l'action de l'*ammoniaque*, les seconds par l'action de l'*ammoniaque* et du *sulfhydrate d'ammoniaque*, dans la liqueur acide traitée par l'hydrogène sulfuré. Du reste, on aura déjà trouvé du chrome et du manganèse dans la recherche des métaux, et la couleur de la liqueur primitive aura déjà pu donner des indications sur la présence de ces acides. Ils passeront dans la solution transformée en sel sodique et seront ainsi séparés du chrome et du manganèse qui peuvent être contenus à l'état d'oxydes basiques et qui resteront dans le précipité produit par le carbonate de soude (*voir* les caractères des métaux, **50** et **54**, p. 52 et 54).

98. *Sulfates.* — L'acide sulfurique et les sulfates donnent avec l'*azotate de baryte* un précipité blanc insoluble dans l'*acide chlorhydrique.* Nous avons vu que, dans cet essai, il est indispensable de diluer les liqueurs, sinon on serait exposé à commettre des erreurs dues à l'insolubilité des sels de baryte dans l'acide chlorhydrique concentré, et à prendre pour du sulfate de baryte l'azotate de baryte précipité par l'acide chlorhydrique. — Bouilli avec une solution d'un *carbonate alcalin*, le sulfate de baryte se transforme en carbonate de baryte et la liqueur filtrée précipite par le chlorure de baryum après sursaturation par l'acide chlorhydrique.

99. *Silicates.* — Les silicates alcalins en solution donnent avec l'*azotate de baryte* un précipité blanc gélatineux, insoluble dans l'acide chlorhydrique faible, soluble en grande partie dans l'acide chlorhydrique concentré. — Quand on fait bouillir le précipité de silicate de baryte avec une solution concentrée d'un *carbonate alcalin*, la baryte passe à l'état de carbonate insoluble et la silice à l'état de silicate alcalin soluble. La liqueur filtrée et évaporée en présence de l'*acide chlorhy-*

drique laisse un résidu de silice insoluble dans les *acides* et dans la perle de *sel de phosphore*.

100. *Borates*. — Ils donnent avec l'*azotate de baryte* un précipité blanc soluble dans l'acide chlorhydrique. Ce précipité se dissout facilement dans une grande quantité d'eau ; il est très soluble dans les *sels ammoniacaux*.— En solution concentrée, ils précipitent par les *acides ;* cependant la solubilité de l'acide borique est assez grande, et une solution de borax saturée à froid n'est pas précipitée par l'acide chlorhydrique. — L'acide borique colore en vert la *flamme de l'alcool*, et ce caractère permet de constater l'existence de très petites quantités de ce corps. Cette coloration, qui se développe surtout par l'agitation, doit être recherchée en l'absence de métaux pouvant communiquer à la flamme une teinte particulière et après addition d'un excès d'acide sulfurique concentré, si l'acide borique est à l'état de borate ; on doit aussi, s'il y a de l'acide chlorhydrique, libre ou combiné, l'éliminer par évaporation en versant de l'acide sulfurique sur le résidu et évaporant de nouveau : l'acide chlorhydrique, en effet, pourrait former de l'éther chlorhydrique qui brûle avec une flamme bordée de vert. — Un essai analogue peut être fait par voie sèche, en chauffant la substance qui contient le borate, avec du *fluorure de calcium* et du *bisulfate de potasse*, sur une spirale de platine dans la flamme d'un bec de Bunsen. Il se dégage du fluorure de bore qui colore la flamme en vert, mais cette coloration ne dure que quelques instants. — On peut produire une coloration plus durable par le procédé suivant : la substance est mise dans le fond d'un tube à essai avec du *fluorure de calcium* et de l'*acide sulfurique ;* le tube est muni d'un bouchon à deux trous, dont l'un est traversé par un tube recourbé pénétrant jusque vers la partie inférieure, et par lequel on fait arriver de l'hydrogène purgé d'air ; on enflamme l'hydrogène par un tube étiré passant par le second trou du bouchon. Le fond du tube à essai étant plongé dans de l'eau tiède, il se dégage du fluorure de bore qui est entraîné par l'hydrogène et qui colore la flamme en vert.— Si l'on plonge dans une solution d'acide borique, ou dans une solution d'un borate faiblement acidulée, une bande de papier de *curcuma*, et qu'on la sèche ensuite à 100°, la portion plongée prend une teinte *rouge* assez caractéristique qu'il ne faut pas confondre cependant avec la coloration plus ou moins brune

que le papier de curcuma peut prendre après dessiccation en présence de l'acide chlorhydrique concentré ; la coloration due à l'acide borique vire au bleu ou au vert par l'action des alcalis ; l'acide chlorhydrique la ramène au rouge.

101. *Fluorures.* — Précipité par l'*azotate de baryte* soluble dans l'acide chlorhydrique. — Traités par l'*acide sulfurique* dans une capsule de platine, ils émettent des vapeurs d'acide fluorhydrique qui corrodent le verre.

102. *Oxalates.* — Précipité par l'*azotate de baryte* soluble dans l'acide chlorhydrique. Ce précipité se dissout notablement dans les *sels ammoniacaux.* — Les *sels de chaux* donnent, avec les oxalates alcalins, un précipité d'oxalate de chaux insoluble dans l'acide acétique ; en présence d'un acide libre, la réaction pourra être effectuée après neutralisation par un alcali et addition d'acide acétique, ou simplement après addition à la liqueur d'*acétate de soude.* — Le précipité d'*oxalate de chaux*, chauffé sur une lame de platine, se décompose sans noircir, en produisant du carbonate, puis de la chaux alcaline au tournesol. — Chauffé avec de l'*acide sulfurique* dans un tube à essai, l'acide oxalique ou un oxalate se décompose en donnant lieu à un dégagement d'acide carbonique et d'oxyde de carbone, et ce dernier peut être enflammé en donnant une flamme bleue. — Si on mêle de l'acide oxalique ou un oxalate avec du *bioxyde de manganèse* en poudre fine, (exempt de carbonate), et que l'on ajoute un peu d'eau et de l'acide sulfurique, il se produit une effervescence due à un dégagement d'acide carbonique. S'il y avait des carbonates mélangés aux oxalates, on les décomposerait d'abord par un acide.

103. *Phosphates.* — Précipité par l'*azotate de baryte*, soluble dans l'*acide chlorhydrique* et dans l'*acide acétique*, ainsi que le phosphate de chaux. — Précipité blanc jaunâtre par le *perchlorure de fer*, insoluble dans l'acide acétique (pouvant être obtenu en présence d'un acide libre par l'addition de l'acétate de soude) ; le phosphate de fer est assez soluble dans les sels de peroxyde de fer ; aussi ne doit-on verser qu'une goutte de perchlorure de fer ; pour la même raison, on doit, pour rechercher par cette réaction l'acide phosphorique en présence de

grandes quantités de peroxyde de fer, commencer par réduire ce dernier. Cette réaction est commune aux phosphates et aux arséniates. — Précipité jaune par le *molybdate d'ammoniaque ;* la liqueur qui surnage le précipité est incolore. Ce réactif doit être employé en grand excès; on devra donc, pour obtenir une précipitation nette et complète, en verser plusieurs centimètres cubes sur quelques gouttes seulement de la liqueur dans laquelle on veut rechercher l'acide phosphorique ; certaines substances organiques, l'acide tartrique, par exemple, empêchent la précipitation.

104. *Tartrates.* — Précipité par l'*azotate de baryte*, soluble dans l'*acide chlorhydrique*, dans l'*acide acétique* et dans les *sels ammoniacaux.* — Une solution d'acide tartrique additionnée d'une solution saturée de *chlorure de potassium*, donne un précipité de crème de tartre par l'agitation, surtout après addition d'alcool. Il en est de même avec les autres sels de potasse ; cependant l'acétate de potasse que l'on indique généralement convient peu pour cet essai, car un excès de ce sel dissout une quantité notable de crème de tartre. La production de la crème de tartre est empêchée par la présence d'une quantité notable d'acides minéraux ; en présence de ces derniers, on pourra l'obtenir après les avoir neutralisés, au préalable, tout en laissant l'acide tartrique en liberté, résultat qu'on obtiendra en versant goutte à goutte de l'eau de baryte dans la liqueur, additionnée de violet d'aniline, jusqu'à ce que la coloration verte, due aux acides minéraux, soit remplacée par une coloration violette. En présence de l'acide borique, la réaction ne se produit pas, à cause de la formation d'un composé très soluble d'acide borique, d'acide tartrique et de potasse. — L'acide tartrique, soumis à la calcination, se carbonise en répandant une odeur de pain brûlé caractéristique. — Ses solutions, du moins dans le cas de l'acide tartrique ordinaire, ont un *pouvoir rotatoire* à droite. — Elles donnent à froid un précipité avec l'*eau de chaux* en excès ; ce précipité se redissout dans un excès d'acide tartrique.

105. *Citrates.* — Précipité par l'*azotate de baryte* soluble dans les *acides chlorhydrique* et *acétique,* assez soluble dans les sels ammoniacaux. — L'acide citrique libre ne trouble pas à froid l'*eau de chaux :* mais, à l'ébullition, il se produit un précipité de citrate de

chaux qui disparaît ou du moins qui s'éclaircit par refroidissement. Pour que cette réaction, qui est très caractéristique, se produise, il faut éviter avec soin un excès d'acide, et ne verser qu'une goutte de la liqueur dans un volume considérable d'eau de chaux. Le précipité de citrate de chaux se dissout, en effet, très facilement dans un excès d'acide citrique. La réaction est empêchée par les acides minéraux ; en présence de ces derniers on pourra la produire en neutralisant ces acides comme nous l'avons vu pour l'acide tartrique. La recherche de l'acide citrique pourra se faire de même en présence de l'acide tartrique, après avoir séparé, par filtration, le précipité formé à froid par ce dernier dans un excès d'eau de chaux.

106. *Chlorures, Bromures, Iodures.* — Pas de précipité par l'*azotate de baryte.* — Avec l'*azotate d'argent* on obtient un précipité insoluble dans l'acide azotique, blanc et très soluble dans l'*ammoniaque* dans le cas des chlorures, blanc jaunâtre et moins soluble dans l'ammoniaque dans le cas des bromures, jaune et très difficilement soluble dans le cas des iodures. Le *zinc* et l'*acide sulfurique* y régénèrent les acides chlorhydrique, bromhydrique, iodhydrique, avec mise en liberté d'argent métallique. — L'acide chlorhydrique étant chauffé avec de l'*acide sulfurique* et du *bichromate de potasse*, il se produit des vapeurs orangées d'acide chlorochromique, qui peuvent être distinguées des vapeurs de brome parce que, lorsqu'on les dirige dans l'ammoniaque étendue, celle-ci est colorée en jaune; la réaction peut être faite dans un tube à essai ou dans un petit ballon muni d'un tube recourbé qui plonge dans un autre tube à essai contenant la solution d'ammoniaque. — L'*eau de chlore* déplace le brome dans les bromures, et l'iode dans les iodures. Si l'on agite la liqueur avec du *sulfure de carbone*, ce dernier s'empare du brome et de l'iode et forme une couche inférieure colorée en brun dans le premier cas, en violet dans le second. Dans cette réaction de l'eau de chlore sur les bromures et les iodures, il ne faut verser, du moins au début, l'eau de chlore que goutte à goutte, en agitant après chaque addition, car un excès de chlore formerait avec le brome et l'iode d'abord mis en liberté des chlorures de brome et d'iode incolores, et l'on pourrait ainsi laisser passer inaperçue la mise en liberté du brome et de l'iode.

107. *Chlorates et perchlorates.* — Les solutions de ces sels ne sont précipitées ni par l'*azotate de baryte*, ni par l'*azotate d'argent*. — Évaporées, après neutralisation préalable, si elles sont acides, et calcinées au rouge, puis reprises par l'eau, et acidulées par l'acide azotique, elles sont précipitées par l'*azotate d'argent*, par suite de la transformation en chlorures. — Les chlorates se distinguent des perchlorates parce que leurs solutions sont jaunies par l'acide sulfurique concentré.

CHAPITRE XVI

Détermination de l'acide d'un sel simple insoluble dans l'eau et soluble dans les acides.

108. On fera la dissolution du sel dans un acide, en examinant avec soin les produits qui peuvent être dégagés pendant cette dissolution. Il ne faut pas perdre de vue, en effet, que, dans la dissolution d'un sel tel qu'un carbonate, un sulfure, etc., l'acide serait éliminé par le fait même de la dissolution, et ne pourrait plus être retrouvé dans la suite. On notera donc les produits gazeux qui peuvent être dégagés (acide carbonique, hydrogène sulfuré, acide sulfureux, chlore, acide cyanhydrique), les produits insolubles qui peuvent se former (soufre, silice, acide borique).

— On distinguera du reste, les *carbonates*, les *sulfures*, les *hyposulfites*, les *sulfites*, les *cyanures*, *ferro* et *ferricyanures*, *acétates*, *azotates*, comme dans le cas d'un sel soluble, par une recherche directe faite sur le sel lui-même.

— On ne pourra plus, dans le cas actuel, transformer le sel en sel sodique par le carbonate de soude, puisqu'il se reconstituerait et se séparerait souvent d'une manière complète (1) par précipitation, après la neutralisation de l'acide ayant servi à le dissoudre.

— L'*acide arsénieux* et l'*acide arsénique* auront été trouvés dans la recherche des métaux.

— Dans le cas d'un *chromate*, on aura trouvé du sesquioxyde de

---

(1) On peut cependant retrouver le plus souvent l'acide phosphorique dans la liqueur acide traitée par un excès de carbonate de soude, surtout après ébullition.

chrome dans la recherche des métaux après l'action de l'hydrogène sulfuré. On reconnaîtra que le chrome est à l'état d'acide chromique, et non à l'état d'oxyde basique, à la coloration jaune ou rouge du composé ou de sa solution, ou bien en le faisant fondre avec un carbonate alcalin ; la dissolution filtrée contiendra du chromate alcalin.

— Si le sel se carbonise par la calcination (*tartrate*, *citrate*), on le fait bouillir avec un carbonate alcalin, et, dans la liqueur filtrée à chaud, on ajoute avec précaution de l'acide chlorhydrique jusqu'à ce que la réaction soit très légèrement acide et que cette acidité ne soit due qu'aux acides organiques, ce qu'on reconnaîtra au moyen du violet d'aniline (**104** et **105**, p. 93 et 94), puis on recherchera ces acides comme plus haut. Dans le cas où la base est précipitable par le *sulfhydrate d'ammoniaque*, on ajoute, pour que la séparation de la base soit complète, dans la liqueur filtrée provenant de l'ébullition du sel avec le carbonate alcalin, un peu de sulfhydrate jusqu'à précipitation complète de l'oxyde ; on filtre et on termine comme dans le cas précédent.

— Si le sel ne se carbonise pas par la calcination, et si les essais précédents n'ont pas donné de résultats, l'acide du sel pourra être soit de l'*acide sulfurique*, *borique*, *fluorhydrique*, *oxalique* ou *phosphorique*, soit de l'*acide chlorhydrique*, *bromhydrique* ou *iodhydrique* (les chlorates sont tous solubles).

— On cherchera le *brome* et l'*iode* par l'eau de chlore comme plus haut sur la dissolution acide, et si on n'en trouve pas, l'*acide chlorhydrique* par le nitrate d'argent sur la solution azotique, l'*acide sulfurique* par le nitrate de baryte sur la solution chlorhydrique ou azotique, l'acide *phosphorique* par le molybdate d'ammoniaque sur la solution azotique.

— Si les résultats sont négatifs, on cherchera l'*acide borique* et l'*acide fluorhydrique* comme plus haut, le premier par la coloration de la flamme de l'alcool après addition d'acide sulfurique, et, s'il y a lieu, élimination de l'acide chlorhydrique par évaporation, le second par la production de vapeurs corrodant le verre.

— Si enfin on n'a trouvé aucun des acides précédents, on recherchera l'*acide oxalique* par la réaction du bioxyde de manganèse et de l'acide sulfurique (**102**, p. 92).

CHAPITRE XVII

Détermination de l'acide d'un sel simple insoluble dans l'eau et dans les acides.

109. Nous avons vu (p. 61) comment la fusion de ces sels avec les *carbonates alcalins*, dans un creuset de porcelaine ou de platine, suivant que les sels noircissent ou non par le sulfhydrate d'ammoniaque, ou l'ébullition avec une solution des carbonates alcalins donnait lieu à une double décomposition, les acides se combinant avec les alcalis et se trouvant en solution dans la liqueur filtrée obtenue par le traitement du résidu. On les y recherchera par les procédés ordinaires.

Dans le cas des chlorure, bromure et iodure d'argent que l'on caractérisera par leur fusibilité et par l'action du sulfhydrate d'ammoniaque qui les colore en noir, il sera plus simple de mettre les hydracides en liberté par l'action du *zinc* et de l'*acide sulfurique étendu*.

CHAPITRE XVIII

Recherche des acides dans un mélange de sels dissous.

110. De même que dans la recherche des métaux, nous supposerons un mélange effectué de sels dissous, neutre, acide ou alcalin, sans distinguer si le mélange primitif était soluble dans l'eau ou insoluble dans l'eau et soluble dans les acides. Si l'on effectue soi-même la dissolution dans les acides de sels insolubles, on examinera encore avec soin les produits qui peuvent résulter de cette dissolution, comme il a été dit p. 96.

111. Nous suivrons une marche analogue à celle relative à un sel simple. On recherchera d'abord un premier groupe d'acides volatils à froid ou à chaud d'après le tableau suivant :

Recherche des acides dans un mélange de sels dissous.

1er Tableau

A une portion de la liq. a jouter à froid un léger excès de SO^3 étendu(1). (Si la liq. n'est pas acide et s'il peut y avoir CO^2 recueillir le gaz dans de l'*eau de chaux*)

- Il se dégage un gaz troublant l'*eau de chaux* ..... **Carbonates**
- Il se dégage de l'ac. sulfhydrique (odeur, sel de pb) ..... **Sulfures**
- Il se dégage des vapeurs nitreuses ..... **Azotites**
- Il se précipite du S (une p. du pr. lavée et chauffée avec l'azotate de potasse donne du sulfate, reconnaissable par un sel de Ba) et SO^2 est mis en liberté (2) ..... **Hyposulfites**
- Distiller quelques gouttes.
  - La liq. distillée a une odeur de SO^2; elle décolore l'*iodure de K ioduré* en donnant SO^3 et les acides ne précipitent pas de S dans la liq. primitive ..... **Sulfites**
  - Dans le cas contraire, pour caractériser les sulfites en présence des hyposulfites, neutraliser une p. de la liq. prim. par SO^3 très étendu, en évitant un excès qui précipiterait du soufre, et ajouter du *BaCl* en excès; de l'acide sulfureux est mis en liberté. On peut le reconnaître à son odeur, ou en ajoutant à la liq. filtrée de l'*iodure de K ioduré;* il se produit du sulfate de baryte ..... **Sulfites et Hyposulfites**
  - La liq. distillée al'odeur d'amandes amères; ajout. de la *potas.* du *sulfate ferreux* et du *perchlorure de fer.* puis *HCl* On a du bleu de Prusse.
    - La liq. prim. ne précipite en bleu ni les *sels de proto*, ni ceux de *peroxyde de fer* ..... **Cyanures simples**
    - Elle précipite en bleu les *sels de peroxyde de fer* ... **Ferrocyanures**
    - Elle précipite en bleu les *sels de protoxyde de fer* .. **Ferricyanures**
    - Pour reconnaître les cyanures simples en présence des ferro et ferricyanures, ajouter à la liq. prim. froide acidulée du *carbonate de chaux* précipité, et faire passer ensuite très lentement dans la liqueur chauffée vers 40 à 50°, CO^2 que l'on recueille, ainsi que celui provenant du carbonate de chaux, dans la *potasse* sur laquelle on essaye ensuite la réaction du bleu de Pr. **Cyanures en présence des ferro et ferricyanures**
    - Dans le cas du cyanure de mercure, traiter par *HS* pour mettre en liberté l'ac. cyanhydrique et opérer comme plus haut en la présence ou en l'absence des ferro et ferricyanures ..... **Cyanure de mercure**
- On distille la plus grande p. du liq. (3)
  - Neutraliser à chaud par le *carbonate de baryte* précipité, filtrer. Ajouter une goutte de *perchlorure de fer* neutre étendu à une p.; il se produit à froid une coloration rouge foncé. à chaud un précipité ocreux, et si le perchlorure de fer n'est pas en excès, la liq. se décolore.
    - Faire bouillir une autre p. avec du *nitrate d'Ag :* Pr. noir d'argent réduit.—Evaporer à sec une autre p. et chauffer avec SO^3 et *alcool;* dégagement d'éther formique (odeur de rhum) ..... **Formiates**
    - On obtient dans l'essai précédent, avec SO^3 et l'alcool un dégagem. d'éther acétique (odeur) évaporer à sec le reste, et calciner le résidu mélangé à de l'acide arsénieux; odeur de *cacodyle* ..... **Acétates**
- Au résidu, ajouter de la *tournure de cuivre* et SO^3 *concentré*, s'il est nécessaire : dégagement de vapeurs nitreuses. On peut aussi essayer l'*acide sulfurique* et le *sulfate ferreux* sur la liq. transformée, s'il est nécessaire, en sel sodique (4) ..... **Azotates**

(1) Il peut se précipiter de l'acide borique, silicique, qu'on peut isoler pour les caractériser

(2) Dans certains cas et surtout en présence des sulfites, le dépôt de soufre ne se produit que lentement; on l'activera en chauffant.

(3) S'il y a des sulfures, des sulfites ou hyposulfites, il faut, avant de rechercher l'acide formique, distiller un volume suffisant pour que la liq. ne contienne plus d'acide sulfhydrique ou sulfureux, et qu'une goutte de teinture d'I ne soit plus décolorée par une partie.

(4) S'il y a en même temps des bromures, iodures avec lesquels SO^3 donne du Br et de l'I, les précipiter par un excès de sulfate d'Ag. — S'il y a des chlorates, qu'on reconnaît par la coloration jaune produite par SO^3, les transformer auparavant en chlorures par une calcination modérée après neutralisation par la potasse, si la liq. est acide.

Remarques. — 1° La recherche simultanée des hyposulfites et des sulfites est fondée sur les réactions indiquées p. 86. On neutralise, par l'acide sulfurique étendu, la solution primitive, si elle est alcaline. On peut, du reste, ajouter un très léger excès d'acide dans une liqueur contenant un hyposulfite en même temps qu'un sulfite ; sans que cette addition détermine un précipité de soufre (**89**, p. 86).

2° En présence de l'acide azotique libre ou mis en liberté par l'acide sulfurique, l'acide formique pourrait être oxydé avec production d'acide carbonique et de vapeurs nitreuses. La recherche de cet acide dans ce cas devra être faite sur la liqueur assez faiblement acidulée pour qu'elle ne verdisse pas le violet d'aniline.

112. Le deuxième tableau est relatif à la recherche des acides précipitables par l'*hydrogène sulfuré* en liqueur acide, par l'*ammoniaque* et le *sulfhydrate d'ammoniaque* dans la liqueur traitée par l'hydrogène sulfuré, et enfin par l'*azotate de baryte*.

Recherche des acides dans un mélange de sels dissous.

2e Tableau

- Vérifier sur une petite p. si la liq. prim. précipite par le *carbonate de soude*, et dans ce cas, en verser un gr. excès dans le reste de la liq.; faire bouillir quelq. minutes et filtrer, aciduler la liq. filtrée par AzO^5, et faire bouillir pour chass. CO^2 (1).
  - *Précipité*. On l'analyse d'après la méthode indiquée pour les mét.
    - Le pr. contient *Sn*, *Sb*, *As* ..... **Stannates, Antimoniates, Arsénites**
    - Le pr. d'*As* ne se forme à froid que lentement, on le termine à chaud ..... **Arséniates**
  - *Liqueur*. Chasser HS par l'ébullition.
    - Ajout. AzH^3 à une p. à chaud (3)
      - *précipité* vert ..... **Chromates**
      - *Liqueur*. Ajouter du *sulfhydrate d'ammoniaque* pr. couleur chair ..... **Manganates ou Permanganates**
    - Ajouter au reste de l'*eau de baryte* saturée en excès
      - *Précipité*. Le détacher du filtre sans le laver et le traiter à chaud par *HCl* faible en *léger* excès (4).
        - *Résidu*. Le faire bouillir dans un vase de platine avec une sol. de *carbonate de KO* et évaporer la liq. filtrée à sec en présence d'un excès de HCl. Reprendre par l'eau.
          - La liq. donne avec un *sel de BaO* un pr. insoluble dans *HCl* ... **Sulfates**
          - Il reste un résidu insol. dans les ac. et dans la perle de sel de phosphore ..... **Silicates**
        - *Liq.* (Si on a eu un résidu, voir si on obtient un pr. en neutralisant par *BaO* une p.
          - Evaporer à sec une p. et traiter le résidu
            - par SO^3 + *alcool* et enflammer; flamme verte ..... **Borates** (5)
            - par SO^3 dans une capsule de pt.; vapeurs corrodant el verre. **Fluorures**
          - Neutralis. une p. par BaO concentré et aj. un excès d'*ac. acétique*, et une solut. d'un *sel de chaux*
            - *Résidu*, qui chauffé sur une lame de pt, se décompose sans noircir, en se transformant en carbonate de chaux, puis en chaux alcaline ..... **Oxalates**
            - *Liqueur*. Y rechercher l'acide phosphorique par le *molybdate d'ammoniaque* ..... **Phosphates**
          - Si le pr. barytique noircit par la calcination, rechercher les ac. tartrique et citrique dans une partie de sa solution chlorhydrique, additionnée de *violet d'aniline*, dans laquelle on verse goutte à goutte *BaO* jusqu'à ce que la coloration verte due à HCl ait disparu, tout en laissant la réaction acide au tournesol.
            - La liq. concentrée, additionnée d'une sol. saturée de *chlorure de potassium* donne un pr. de *crème de tartre* par l'agitation, surtout après addition d'alcool ... **Tartrates**
            - On verse une goutte de la liq. dans un gr. excès d'*eau de chaux* et on filtre, s'il y a lieu; on obtient à chaud un pr. qui disparait ou du moins s'éclaircit par refroidissement. **Citrates**
    - *Liqueur* (Voir le tableau n° 3).

(1) En présence des sels ammoniacaux, on doit faire bouillir la liqueur prim. avec le carbonate de soude, même lorsque ce réactif ne donne pas de précipité, de manière à chasser toute l'ammoniaque.

(2) Cette sursaturation peut précipiter une p. de l'ac. silicique, de l'ac. borique qu'on pourra caractériser.

(3) Cet essai ne doit être fait que si la coloration de la liq. indique la présence des acides du Cr et du Mn.

(4) Le pr. qui peut se former peut contenir du *sulfite* et de *l'hyposulfite* de baryte, qui dégagent SO^2 par l'action de HCl.

(5) Si l'on ne trouve pas d'acide borique dans le précipité barytique, et si la présence de ce dernier paraît indiquée dans la liqueur primitive par le papier de curcuma (voir 100, p. 91), on devra le rechercher sur une portion de la liqueur filtrée séparée du précipité barytique, évaporée à sec; la précipitation du borate de baryte peut être en effet empêchée par la présence d'une grande quantité d'eau.

Remarques.—1° On fait bouillir la liqueur après l'addition d'un excès de carbonate de soude, pour transformer en carbonates certains précipités qui pourraient entraîner les acides en partie ou même en totalité.

Même lorsque le carbonate de soude ne donne pas de précipité dans la liqueur primitive, on doit faire bouillir cette dernière avec ce réactif, dans le cas où elle contient des sels ammoniacaux, de manière à chasser toute l'ammoniaque. Les sels ammoniacaux, en effet, pourraient dissoudre en partie où en totalité les borate, oxalate, tartrate et citrate de baryte.

2° Il sera inutile d'essayer l'action de l'acide sulfhydrique, tout au moins en l'absence des matières organiques carbonisables par l'action de la chaleur, si dans la recherche des bases on n'a pas trouvé de métaux correspondant aux acides précipitables par ce réactif, ni du chrome ou du manganèse pouvant être à l'état d'acide chromique et d'acide manganique ou permanganique ; du reste les chromates, manganates et permanganates seront généralement indiqués par la coloration de la liqueur primitive, et ne devront pas, par exemple, être recherchés dans le cas d'une liqueur incolore.

En présence des acides organiques (tartrique, citrique, etc.) et des composés organiques, surtout lorsque ces corps sont en grande proportion, un assez grand nombre de métaux, tels que l'antimoine, le mercure, le platine, le bismuth, le cuivre, le fer, le chrome, l'aluminium, le nickel, le cobalt, ne sont pas précipités ou sont précipités incomplètement par les carbonates alcalins. On ne devra donc pas, dans ce cas, s'étonner de retrouver ces métaux dans la liqueur traitée par le carbonate de soude. La plupart seront précipités à l'état de sulfures, soit par l'hydrogène sulfuré, soit par le sulfhydrate d'ammoniaque ; quant au chrome et à l'aluminium, ils ne seront pas précipités par l'ammoniaque, tant qu'on n'aura pas détruit les matières organiques, mais leur présence n'empêchera pas la recherche des acides.

On voit qu'il ne suffira pas, en présence des composés organiques, de constater la présence d'un métal, tel que le chrome, dans la liqueur traitée par un excès de carbonate alcalin, pour affirmer l'existence de ce métal à l'état d'acide chromique ; la présence de ce dernier devra

être vérifiée sur la liqueur avant le traitement par l'hydrogène sulfuré, soit par la coloration de cette liqueur, soit par les réactions spéciales de cet acide.

3° Nous nous servons de l'*eau de baryte* pour précipiter les acides dont les sels barytiques sont insolubles, au lieu de l'*azotate de baryte* que l'on emploie généralement, après avoir saturé l'acide azotique par de l'ammoniaque. Cette substitution a pour but d'éviter l'introduction dans la liqueur de sels ammoniacaux pouvant exercer leur action dissolvante sur les précipités. Nous avons vu (6, p. 16) que l'eau de baryte saturée contient presque autant de baryte qu'une solution saturée d'azotate de baryte. Il est bon cependant, pour éviter une trop grande dilution des liqueurs, de préparer à chaud, au moment d'en faire usage, la solution de baryte que l'on peut ainsi avoir très concentrée.

Afin d'éviter l'addition d'une trop grande quantité d'eau de baryte, et par suite une dilution trop considérable, il est important de n'aciduler que très faiblement la liqueur traitée par le carbonate de soude, et de même de traiter le précipité barytique, obtenu ultérieurement, par la plus petite quantité possible d'acide chlorhydrique. — On essayera d'abord sur une petite portion de ce précipité s'il est soluble complètement dans un excès d'acide ou non.

4° La précipitation de l'acide phosphorique par le molybdate d'ammoniaque étant empêchée par l'acide tartrique, on ne devra essayer ce réactif, dans le cas où le précipité barytique serait carbonisable par la calcination, qu'après destruction des matières organiques.

5° Nous avons vu dans le tableau 4 *bis*, relatif à la recherche des métaux, que dans le cas d'une liqueur primitive acide, l'addition de l'ammoniaque dans la liqueur traitée par l'hydrogène sulfuré pouvait donner lieu, outre la précipitation des trois sesquioxydes de fer, de chrome et d'aluminium, à celle de la chaux, de la baryte, de la strontiane, de la magnésie et du manganèse, lorsqu'il y a dans la liqueur des acides tels que l'acide phosphorique, borique, oxalique, silicique, fluorhydrique. Dans ce cas, ces bases sont précipitées à l'état de phosphates, borates, oxalates, silicates, fluorures. On devra rechercher individuellement ces acides, à moins qu'on ne les ait déjà trouvés en sui-

vant la marche précédente, dans une portion du précipité produit par l'ammoniaque, portion qu'on aura réservée à cet effet ; car on serait exposé, dans certains cas, à ne pas les retrouver, ces acides pouvant être précipités complètement, à l'état de sels des mêmes bases, par le carbonate de soude ; c'est ainsi que dans un mélange contenant de l'acide oxalique et un sel de chaux en excès, ou de l'acide phosphorique et un excès de sel de peroxyde de fer, la liqueur additionnée d'un excès de carbonate de soude pourra ne plus contenir d'acide oxalique, ou d'acide phosphorique.

On recherchera donc l'*acide phosphorique* en traitant à chaud par le molybdate d'ammoniaque une portion de la solution nitrique du précipité obtenu par l'ammoniaque d'après le tableau n° 4 ou 4 *bis*.

L'*acide silicique* sera recherché dans une autre partie de la même solution qu'on évaporera à siccité ; il deviendra insoluble, et restera comme résidu quand on reprendra par l'eau.

S'il y a de l'*acide fluorhydrique*, une portion du précipité chauffée dans un creuset de platine avec de l'acide sulfurique dégagera des vapeurs corrodant le verre.

On versera de l'alcool sur l'essai précédent ; cet alcool brûlera avec une flamme verte s'il y a de l'*acide borique*. On pourra du reste s'éviter cet essai si la solution chlorhydrique du précipité produit par l'ammoniaque ne colore pas le papier de curcuma (**100**, p. 91).

Enfin, s'il y a de l'*acide oxalique*, une autre portion du précipité, traitée par du bioxyde de manganèse pulvérisé (exempt de carbonate) et de l'acide sulfurique, donnera un dégagement d'acide carbonique (1).

6° Les *arsénites*, *arséniates*, *chromates* pourraient de même être précipités pendant la transformation en sels sodiques par le carbonate de soude, mais l'arsenic aurait déjà été trouvé dans la recherche des

---

(1) Si dans la recherche des métaux on a du procéder à une destruction préalable des matières organiques, l'*acide oxalique*, si on ne l'a pas trouvé dans la recherche générale des acides, devra être recherché dans le précipité produit par le carbonate de soude, dans la transformation des sels métalliques en sels sodiques; l'action du bioxyde de manganèse et de l'acide sulfurique sera essayée sur une portion de ce précipité dissoute dans l'acide chlorhydrique et débarrassée de l'acide carbonique par ébullition.

métaux, et la présence de l'acide chromique serait indiquée par la coloration du mélange primitif; on le retrouverait du reste par la fusion de ce dernier, ou du précipité sodique, avec un carbonate alcalin; la dissolution filtrée contiendra du chromate alcalin.

7° Il en est de même des acides *tartrique* et *citrique* qui ne peuvent se rencontrer dans le précipité produit par l'ammoniaque dans la recherche des métaux (tableau n° 4 *bis*), puisque cette recherche des métaux est toujours effectuée sur des mélanges qui ont été débarrassés par la calcination des matières organiques carbonisables. Si on ne les a pas obtenus dans la recherche générale des acides, et si leur présence peut être soupçonnée d'après l'action de la chaleur sur le mélange primitif, on les recherchera dans le précipité obtenu par l'addition du carbonate de soude, d'après la méthode indiquée au chapitre XVI (p. 97).

113. Le troisième tableau est relatif aux acides dont les sels ne sont pas précipitables par la baryte et qui n'ont pas été trouvés dans les essais précédents :

Recherche des acides dans un mélange de sels dissous.

3e Tableau

Liqueur après le traitement par *BaO*. — Ajouter un excès d'*acide azotique*(1) puis un excès d'*azotate d'argent*.	*Précipité* (2). — Le traiter par l'eau, le *zinc*, et l'ac. sulfurique	Ajouter du *sulfure de carbone* à une p. de la liq. contenue dans un tube, et verser goutte à goutte de l'*eau de chlore*, en agitant; à la première goutte, le sulfure prend une couleur violette après agitation.....	**Iodures**
		Le sulfure de carbone ne se colore pas en violet, mais en brun.	**Bromures**
		S'il s'est produit une coloration violette, ajouter l'eau de chlore goutte à goutte, en agitant fortement; la coloration violette devient plus intense, puis plus claire et très nette et est remplacée après sa disparition par une coloration brune qui ne se produirait pas dans le cas des iodures seuls	**Bromures** et **Iodures**
		Ajouter au reste de la liq. de l'*acide sulfurique* concentré, puis du *bichromate de potasse*, distiller et recueillir dans de l'*ammoniaque* étendue les vapeurs rouges qui colorent l'ammoniaque en jaune (3).....	**Chlorures**
		Liqueur. La traiter par un petit excès de *carbonate de soude*, filtrer, évaporer et calciner le résidu; reprendre par l'eau, neutraliser par l'acide azotique, et ajouter de l'*azotate d'argent* dans la liqueur filtrée. Précipité blanc.....	(4)**Chlorates**

(1) S'il y avait des *sulfites* ou *hyposulfites*, chasser SO^2 par l'ébullition ; de même pour *HS*, s'il y avait des sulfures.

(2) Ce précipité peut contenir du *cyanure*, du *ferro* et *ferricyanure* d'*Ag*.

(3) Dans le cas d'un bromure, il se produit aussi des vapeurs rouges de brome, mais qui se décolorent dans l'ammoniaque. — Dans le cas d'une grande proportion d'iodure, s'en débarrasser en traitant le pr. d'Ag par AzH^3, et reprécipitant la liqueur filtrée par l'*acide azotique*. — En l'absence des bromures, iodures et cyanures, la présence de l'acide chlorhydrique est suffisamment démontrée par la production, par le nitrate d'argent, d'un précipité insoluble dans l'acide azotique.

(4) Ou **perchlorates**, si la liq. prim. n'est pas colorée en jaune par SO^3 concentré.

CHAPITRE XIX

Recherche des acides dans un mélange de sels insolubles dans l'eau et dans les acides.

114. On opérera comme dans le cas d'un sel simple (chap. XVII). Sous l'influence des carbonates alcalins, les acides passeront à l'état de sels alcalins, et seront recherchés dans la solution filtrée.

TABLE DES MATIÈRES

		Pages
Avant-propos		5
Chapitre premier.	— Réactifs	7
Chapitre II.	— Opérations diverses usitées dans l'analyse qualitative	22
Chapitre III.	— Essais par voie sèche	26
Chapitre IV.	— Dissolution et essais préliminaires	34
Chapitre V.	— Marche générale dans la recherche des métaux par voie humide	36
Chapitre VI.	— Détermination de la base d'un sel simple	43
Chapitre VII.	— Détermination de la base d'un sel simple soluble dans l'eau	44
Chapitre VIII.	— Vérifications	46
Chapitre IX.	— Détermination du métal d'un sel simple insoluble dans l'eau et soluble dans les acides	59
Chapitre X.	— Détermination du métal d'un sel simple insoluble dans l'eau et dans les acides	61
Chapitre XI.	— Recherche des métaux dans un mélange de sels dissous	64
Chapitre XII.	— Recherches des métaux dans un mélange de sels insolubles dans l'eau et dans les acides	79
Chapitre XIII.	— Détermination des acides	80
Chapitre XIV.	— Détermination de l'acide d'un sel simple soluble dans l'eau	82
Chapitre XV.	— Caractères des principaux acides	85
Chapitre XVI.	— Détermination de l'acide d'un sel simple insoluble dans l'eau et soluble dans les acides	96
Chapitre XVII.	— Détermination de l'acide d'un sel simple insoluble dans l'eau et dans les acides	98
Chapitre XVIII.	— Recherche des acides dans un mélange de sels dissous	99
Chapitre XIX.	— Recherche des acides dans un mélange de sels insolubles dans l'eau et dans les acides	108

Paris. — Imp. Henri Jouve, 15, rue Racine.

WELLCOME LIBRARY INSTITUTE